

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1912-1913.

N° 15.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
CARBURES DES TERRES RARES
DU GROUPE CÉRIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le 8 Juillet 1913

PAR

A. DAMIENS

Licencié es sciences physiques,
Interne des hôpitaux.

JURY

MM. LEBEAU, Président.
DELÉPINE, Professeur.
TASSILLY, Agrégé.

PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ
17, RUE CASSETTE

1913



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1912-1913.

N° 15.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
CARBURES DES TERRES RARES
DU GROUPE CÉRIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le 8 Juillet 1913

PAR

A. DAMIENS

Licencié ès sciences physiques,
Interne des hôpitaux.



JURY

{ MM. LEBEAU, Président.
DELEPINE, Professeur.
TASSILLY, Agrégé.

PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ
17, RUE CASSETTE

1913

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, *, I.
BOURQUELOT, Assesseur, *, I.
E. MUSSON, Secrétaire, *, I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, I.	Botanique générale.
VILLIERS, *, I.	Chimie analytique.
BOURQUELOT, *, I.	Pharmacie galénique.
GAUTIER, *, I.	Chimie minérale.
RADAIS, *, I.	Cryptogamie.
BÉHAL, O. *, I.	Chimie organique.
PERROT, *, I.	Matière médicale.
COUTIÈRE, *, I.	Zoologie.
BERTHELOT, I.	Physique.
GRIMBERT, *, I.	Chimie biologique.
MOUREU, membre de l'Institut, *, I.	Pharmacie chimique.
LEBEAU, I.	Toxicologie.
DELÉPINE, I.	Minéralogie et Hydrologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, I.

Professeurs honoraires :

MM. JUNGFLEISCH, O. *, I.
BOUCHARDAT, O. *, I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, I.	MM. GUÉRIN, I.
VALEUR, A.	GUÉGUEN, I.
BOUGAULT, I.	LUTZ, I.
TASSILLY, I.	HÉRISSEY, I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, I.	Chimie générale.
COUSIN, I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, A.	Micrographie.
MOURLOT, I.	Physique.
BARTHELAT, I.	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, A.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, I.

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR P. LEBEAU

Professeur de Toxicologie
à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.

*Témoignage de profonde gratitude
et de respectueux dévouement.*

A MES MAITRES D'INTERNAT

M. LE D^R G. PATEIN

Pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière.

M. H. COUSIN

Pharmacien en chef de l'hôpital Cochin.

Chef de Travaux à l'Ecole supérieure de Pharmacie.

*Hommage respectueux
et témoignage de vive reconnaissance.*

INTRODUCTION

Parmi les nombreux carbures métalliques susceptibles de se former au four électrique par l'action du charbon sur les oxydes, le groupe des métaux rares présente quelques caractères intéressants, qui ont déjà suscité beaucoup de recherches. Les résultats obtenus par les différents auteurs ne sont pas toujours concordants, certaines réactions particulièrement complexes n'ont pas été étudiées à fond, et il subsiste une certaine obscurité sur quelques points.

La propriété certainement la plus curieuse de ces composés est celle qu'ils ont de se laisser attaquer par l'eau, en dégageant des mélanges gazeux surtout formés, d'après les auteurs, de carbures d'hydrogène mêlés parfois d'hydrogène libre. Cette réaction a priori difficile à interpréter, étant donnée la complexité des produits qui y entrent, a conduit ceux qui l'ont étudiée à donner aux carbures qui la fournissent une place toute spéciale dans la classe des carbures métalliques. On peut admettre que ces derniers dérivent directement des carbures d'hydrogène par substitution à l'hydrogène de ceux-ci du métal correspondant. Un fait vient d'ailleurs appuyer cette manière de voir de façon indiscutable : l'acétylène réagit sur certains métaux directement à des températures inférieures à celle de sa pyrogénéation, pour donner naissance au carbure et mettre en liberté de l'hydrogène. C'est ainsi que Berthelot¹ a montré que le sodium et le potassium donnent des acétylures mono ou bisubstitués, selon les conditions d'expérience. M. Matignon² observa que pour le sodium, le second se forme seul au-dessus de 210°. De Forcrand³ obtint des résultats identiques.

De même, Güntz⁴, faisant agir sur le lithium les gaz éthylène

1. BERTHELOT. *Ann. Ch. Ph.* (4), t. IX, p. 402 (1866).

2. MATIGNON. *C. R.*, t. CXXIV, p. 775 et 1026 (1897). *C. R.*, t. CXXV, p. 1033 (1897).

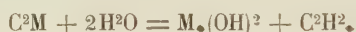
3. DE FORCRAND. *C. R.*, t. CXX, p. 1215 (1895). *C. R.*, t. CXXIV, p. 1153 (1897).

4. GÜNTZ. *C. R.*, t. CXXIII, p. 1273 (1896).

et acétylène obtint un mélange d'hydrure et de carbure $C^2 Li^2$. Moissan¹ enfin prépara l'acétylure de sodium, par l'action de l'acétylène liquide ou fortement comprimé sur le sodium. Il obtint² les acétylures monosubstitués de sodium, potassium, lithium, calcium, puis ceux de rubidium et césium par l'action de l'acétylène sur les métaux ammoniums correspondants.

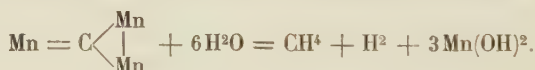
On peut donc regarder les carbures alcalins et alcalinoterreux comme des carbures acétyléniques : le métal monovalent ou divalent remplace les deux atomes d'hydrogène dans la molécule d'acétylène.

L'action de l'eau sur de tels produits engendre par une réaction très simple de l'acétylène et un oxyde métallique de la forme MO , ou mieux l'hydrate correspondant.

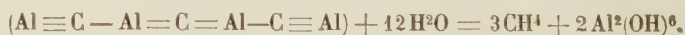


La quantité d'acétylène obtenue est théorique ; d'ailleurs, dans toutes les réactions que nous allons indiquer, le rendement est toujours intégral.

Le carbure de manganèse Mn^3C donne par l'eau un mélange à volumes égaux de méthane et d'hydrogène. L'oxyde formé est $Mn(OH^2)$. On peut représenter cette réaction de la façon suivante :



Le carbure est considéré comme dérivé du méthane. Il doit en être de même des carbures d'aluminium et de glucinium, qui donnent par l'action de l'eau du méthane pur. Moissan représentait cette réaction par l'équation suivante :



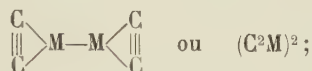
Ces quelques exemples montrent que si à chaque carbure métallique on peut rattacher un carbure d'hydrogène déterminé, la nature des gaz dégagés par l'action de l'eau est intimement liée à la formule de l'oxyde métallique simultanément mis en liberté.

Les carbures des métaux rares et ceux d'uranium et de thorium répondent aussi à la formule C^2M , mais le métal étant ici trivalent ou tétravalent, on ne saurait comparer cette formule à celle des carbures C^2M où M est un métal bivalent.

1. MOISSAN. *C. R.*, t. CXXVI, p. 302 (1898).

2. MOISSAN. *C. R.*, t. CXXVII, p. 914 (1898), t. CXXXVI, p. 1217 (1903).

Comme dérivés acétyléniques, les premiers ont une forme telle que.



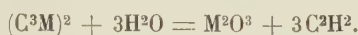
L'oxyde normal étant M^2O^3 , le carbure normal, correspondant à cet oxyde devrait être :



soit en formule brute :



Un tel produit donnerait par l'eau de l'acétylène pur :



On ne connaît aucun composé de cette nature. La réduction de l'oxyde par un excès de charbon au four électrique donne des carbures MC^2 ; mais tandis que les carbures alcalinoterreux de même formule brute donnent par l'eau de l'acétylène pur, en proportion théorique, ceux-ci donnent dans les mêmes conditions des mélanges gazeux complexes, où les auteurs ont jusqu'ici reconnue la présence de méthane, d'acétylène, d'éthylène et plus rarement d'hydrogène. L'étude de l'oxyde qui prend naissance n'a jamais été tentée, des raisons d'analogie ayant seulement été invoquées pour permettre de donner à la réaction une explication logique : on a admis que cet oxyde était celui qui correspondait aux sels que l'on obtient lorsque l'on attaque les carbures, non plus par l'eau mais par des acides. La raison fort juste que l'on donnait pour justifier ce raisonnement était que les produits gazeux obtenus dans l'un et l'autre cas avaient des compositions très voisines.

Aucun essai ne fut d'ailleurs fait pour étudier cet oxyde directement : les différents chimistes qui se sont occupés de la question ont simplement constaté la formation, lorsque l'on attaque par l'eau les carbures des terres rares, d'hydrates très facilement altérables à l'air dans quelques cas, stables dans d'autres.

Il nous a semblé que l'étude approfondie de cette réaction pouvait mériter attention, et nous avons cherché à en étudier les différents termes, de façon à pouvoir lui donner une interprétation basée sur des faits bien établis : c'est le but de ce travail, en ce

qui concerne les carbures des terres du groupe cérique : cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium.

Nous avons été amené à reprendre, en outre, l'étude d'une combinaison décrite par M. STERBA et désignée par lui sous le nom d'oxycarbure de cérium, et à chercher si ce corps était bien un composé défini. Nous avons dans ce but utilisé les méthodes métallographiques, qui sont dans un tel cas d'un secours précieux pour appuyer les données de l'analyse chimique.

Au cours de cette partie de notre travail, nous avons été conduit à faire des surfaces polies des carbures eux-mêmes, elles nous permettront d'apporter une nouvelle preuve de la nature parfaitement définie de ces composés. Toutes nos analyses seront d'ailleurs absolument concordantes avec les formules qui leur ont été attribuées par les auteurs.

Dans l'exposition de notre travail, nous allons dans un premier chapitre, faire l'historique de la question : nous montrerons les divergences de vue des différents auteurs, et de quelle manière nous avons cru devoir comprendre et organiser nos recherches.

Nous étudierons ensuite la préparation des carbures, et celle des produits purs dont nous sommes parti pour les obtenir. Nous exposerons les méthodes analytiques précises susceptibles d'être utilisées pour en connaître la composition. Nous donnerons alors les résultats obtenus.

Dans une troisième partie, nous ferons l'étude des gaz dégagés par l'action de l'eau sur les carbures. Nous avons employé, pour étudier les produits gazeux, la méthode générale publiée par M. LEBEAU avec notre collaboration, pour l'analyse des mélanges d'hydrocarbures gazeux et d'hydrogène. Nous en rappellerons les différentes phases, nous exposerons quelques détails de technique, puis nous donnerons pour chaque carbure les analyses que nous avons faites.

Nous aborderons, dans un quatrième chapitre, l'étude de la composition de l'oxyde hydraté qui prend naissance dans l'hydrolyse de chaque carbure. De longs tâtonnements nous ont amené à employer une méthode que nous décrirons ici et qui est susceptible d'être utilisée pour la préparation et l'analyse de nombreux produits altérables à l'air. Nous dirons ensuite quels résultats nous avons obtenus.

Nous placerons dans une cinquième partie l'étude des produits intermédiaires de la carburation de l'oxyde cérique. Nous utilise-

rons dans cette recherche, à côté de l'analyse chimique, l'examen des surfaces polies que nous avons préparées. Nous verrons à quelles conclusions conduisent les recherches faites dans cette voie, ainsi que l'analyse des gaz dégagés par l'action de l'eau et des acides sur des oxydes de plus en plus carburés.

Ce travail a été fait au laboratoire de toxicologie de l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris, sous la direction de M. le professeur P. LEBEAU, qui a bien voulu nous en indiquer le sujet.

Ce maître bienveillant, qui nous a enseigné la pratique du laboratoire, ne nous a jamais ménagé ses encouragements et ses conseils éclairés; il nous a fait le très grand honneur de nous associer à ses recherches: nous le prions d'agréer l'hommage de notre profonde reconnaissance et de notre sincère attachement.

HISTORIQUE

L'histoire des carbures des terres rares est fort courte, et elle ne commence en réalité que lors des belles recherches de Moissan sur l'emploi du four électrique.

Toutefois, il convient de rappeler ici brièvement les tentatives nombreuses faites avant lui pour préparer ces composés par pyrogénéation de certains sels organiques.

MOSANDER ¹, le premier, crut avoir préparé du carbure de cérium en décomposant à l'abri de l'air l'oxalate correspondant. Il obtint une poudre noire, inattaquable par les acides, brûlant à l'air, si l'on élève quelque peu sa température.

Après lui, GÖBEL ², calcinant le formiate de cérium, pensa que les produits obtenus étaient un mélange d'oxyde et de cérium métallique. POPP ³ considéra le produit résultant de la décomposition de l'oxalate, comme étant le métal même.

Plus tard, DELAFONTAINE ⁴, reprenant cette question, obtint un corps qu'il regarda comme un carbure et auquel il assigna la formule CeC^3 . Il prépara les produits correspondants de lanthane et didyme.

Le carbure de cérium de Delafontaine se présente sous forme d'un produit noir et dense, difficilement attaquable par les acides même chauds et concentrés. Ceux de lanthane et de didyme sont un peu moins résistants à cette action. Les propriétés aujourd'hui connues des carbures de ces métaux montrent que l'auteur n'a pu se trouver en présence de ces composés.

Toutes ces recherches ne donnèrent, en réalité, aucun composé défini. BÜHRIG ⁵, en reprit l'étude, refit les expériences de Mosan-

1. MOSANDER. *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 406 (1827).

2. GÖBEL. *Schweiggers*, t. LXVII, p. 78 (1833).

3. POPP. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXI, p. 359 (1864).

4. DELAFONTAINE. *Arch. Phys. Nat.* (2), t. XXII, p. 30 (1865).

5. BÜHRIG. *Journ. für prakt. Ch.* (2), t. XII, p. 215 (1875).

der et de Delafontaine et n'obtint jamais qu'un mélange de carbone et d'oxydes céreux et cérique. En 1904, STERBA ¹, fit une étude critique de tout ce qui avait été fait antérieurement sur cette question ; il constata que la décomposition de l'oxalate se fait avec dégagement d'un mélange gazeux constitué par 55,18 % de CO² et 44,82 % de CO. La poudre noire amorphe, produit de la pyrogénéation cède la majeure partie de son cérium aux acides faibles, ce qui montre la présence de l'oxyde céreux. Le produit résultant de cette attaque serait le carbure de Mosander. Il n'est pas homogène au microscope ; il contient comme l'ont montré les essais de l'auteur du carbone libre, de l'oxyde cérique et de l'oxalate non décomposé. Le succinate a donné des résultats identiques.

STERBA a donc montré que la pyrogénéation des sels organiques ne pouvait ici donner lieu à la formation des carbures définis. En ce qui concerne la réduction des oxydes par le charbon, il nous faut arriver à l'époque des recherches de H. MOISSAN sur la chimie des hautes températures et sur l'emploi du four électrique pour trouver des travaux définitifs sur cette question.

Une expérience fort curieuse cependant, fut faite, bien avant toutes celles que nous venons de rappeler et fournit à CHILDREN, son auteur, un produit carboné de cérium présentant quelques-uns des caractères de celui que nous connaissons aujourd'hui.

L'article est intitulé : Précis sur quelques expériences faites avec une grande batterie voltaïque, extrait des transactions philosophiques (Londres), et il fut traduit aux Annales de Chimie ². Il est antérieur à tout ce que nous avons vu jusqu'ici.

CHILDREN utilisant une batterie voltaïque de dimensions considérables, en étudiait les différents effets. Il put, entre autres, fondre une tige de platine de 1/6 de pouce de diamètre (4 mm. 5) et longue de 2 pouces 1/4.

Il tenta de fondre certains oxydes réfractaires, et dans ce but, plaçait la substance soumise à l'expérience dans une petite excavation pratiquée dans un morceau de charbon de bois bien brûlé qui flottait à la surface d'un bain de mercure : il complétait le circuit avec un second morceau de charbon en contact avec l'autre pôle par de gros fils de cuivre.

1. STERBA. *Ann. Chim. Phys.*, t. VIII, p. 209 (1904).

2. CHILDREN. *Ann. Chim.*, t. XCVI, p. 120 (1815).

Nous rapportons in extenso le récit de l'expérience faite avec l'oxyde de cérium, qui était alors un mélange complexe d'oxydes de cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium.

« *V^e expérience.* — **Oxyde de cérium.** — Il se fondit, et ayant « été fortement chauffé, il brûla avec une flamme grande, vive « et blanche, se volatilisa en partie, mais ne fut pas réduit. « L'oxyde fondu ayant été exposé à l'air pendant quelques heures « se changea en une poudre d'un brun clair, qui contenait une « foule de petites particules brillantes ayant un lustre argenté, « et qui exhalait une odeur analogue à celle de l'hydrogène phosphoré. »

Ces caractères rappellent ceux du carbure préparé au four électrique par l'action d'un excès de charbon sur l'oxyde de cérium. Ce corps se délite en effet à l'air en donnant une poudre plus ou moins brune parsemée de lamelles minces et brillantes de graphite, et en dégagant des produits gazeux dont l'odeur alliée rappelle celle de l'hydrogène phosphoré. La présence dans le produit de CHILDREN de particules brillantes qui étaient vraisemblablement du graphite semblerait indiquer que la carburation a été très poussée puisqu'il aurait pu se trouver au refroidissement un excès de carbone susceptible de cristalliser.

CHILDREN ne poussa d'ailleurs pas davantage ses recherches et ne donna pas l'explication des phénomènes extrêmement intéressants qu'il avait entrevus. Son expérience ne fut pas reprise et elle tomba dans l'oubli.

Ce n'est que près d'un siècle plus tard, lorsque l'emploi du four électrique fut entré dans la pratique des laboratoires que PETTERSON ¹, appliquant le mode général de préparation des carbures métalliques, indiqué par H. MOISSAN, prépara les carbures d'yttrium, de lanthane et de didyme.

Il employa un dispositif destiné à empêcher l'action de l'air sur les produits qu'il préparait. La masse traitée constituait une des électrodes, l'autre était formée par une baguette de charbon mobile plongeante. Le four était clos et un courant d'hydrogène y

1. PETTERSON *Svensk Kemisk Tidsskrift*, VI, n° 7, page 176 présenté à la session de la Chem. Gesellschaft de Stockholm, le 18 octobre 1894, où les préparations de ces carbures furent indiquées. *Berichte*, t. XXVIII, p. 2419 (1895). Bihang Till. K. Svenska. vet. Akad. Handlingbar (supplément des C. R. de l'Académie Royale Suédoise) : Bd. 21, Afd II, n° 1, p. 6 (1895).

circulait. Il opérait avec un courant de 60 volts, et 45-100 ampères.

Il prépara les carbures d'yttrium, de lanthane et de didyme et dans son article des *Berichte* on trouve cette phrase : « Pour le cérium, M. GUINCHARD a récemment obtenu le carbure ». Nous n'avons trouvé nulle part une publication de cet auteur relative à cette expérience,

PETTERSON fit l'analyse de ses produits. Il montra que la formule était YC^2 et LaC^2 . Il les décrivit comme cristallisés, cassants, blonds sur cassure fraîche ou jaunes de laiton. Il montra que dès qu'ils ont été touchés par l'humidité de l'air, ce qui se fait très rapidement, la cassure plane à aspect métallique se change en une couche d'oxyde mince et grise, presque aussi vite qu'une coupure fraîche de sodium métallique. Il constata l'attaque par l'eau, avec dégagement d'hydrogène et de carbures d'hydrogène et formation d'oxyde hydraté.

Il analysa en outre ces carbures par combustion dans un tube de platine traversé par un courant d'oxygène. L'acide carbonique formé était reçu dans de l'eau de baryte; et le carbonate de baryte ultérieurement décomposé permettait de le mesurer volumétriquement. L'oxyde était pesé, le graphite dosé par solution du carbure dans l'acide azotique dilué, filtration dans un entonnoir de platine avec de l'amianté et calcination de celui-ci.

Cet auteur ne recherchait qu'un procédé de préparation des chlorures et il lui parut commode de passer par les carbures qu'il n'étudia d'ailleurs pas autrement...

C'est Henri MOISSAN qui mit en lumière toutes les propriétés de ces composés ¹. Il reprit ceux qu'avait préparés PETTERSON, et obtint les autres qui étaient restés inconnus jusqu'à lui. Dans le groupe cérique, dont nous nous occupons plus spécialement, il étudia d'une façon systématique les carbures de cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium. Il en donna un mode de préparation simple et pratique et mit en évidence leurs propriétés souvent très intéressantes.

1. H. MOISSAN. Carbure de cérium : *C. R.*, t. CXXII, p. 357 (1896). Carbure de lanthane : *C. R.*, t. CXXIII, p. 148 (1896). *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XV, p. 1293 (1896). *Ann. Ch. Phys.* (7), t. IX, p. 302 (1896). Carbure de praséodyme : *C. R.*, t. CXXXI, p. 595 (1900). Carbure de néodyme : *C. R.*, t. CXXXI, p. 595 (1900). Carbure de samarium : *C. R.*, t. CXXXI, p. 924 (1900). *Ann. Chim. Phys.* (7), t. XXII, p. 110 (1901).

La préparation était réalisée au four électrique, soit dans un creuset de charbon, soit dans un tube fermé pour éviter l'action des vapeurs de carbone et de calcium toujours abondantes dans le four en activité.

Des analyses furent faites d'une façon très simple : on dosait le carbone par combustion ; l'oxyde pesé fournissait le poids de métal. Si l'échantillon contenait du graphite, on en dissolvait un poids connu dans l'acide azotique, et le graphite résiduel était comburé dans un tube de porcelaine, à température élevée.

MOISSAN constata de cette façon que tous ces produits répondent à la formule générale MC^2 .

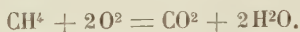
Il fit ensuite l'étude des propriétés de ces composés, étudia l'action des différents agents chimiques et s'attacha surtout à l'étude de la réaction fournie avec l'eau. Il obtint des mélanges complexes, à odeur alliacée, de carbures d'hydrogène gazeux, liquides et même solides. Il étudia les gaz et voici le résultat de ses analyses :

<i>Carbure de cérium :</i>	
Acétylène.....	75
Ethylène.....	3,5
Méthane.....	21,5
<i>Carbure de lanthane :</i>	
Acétylène.....	71
Ethylène.....	2
Méthane.....	27
<i>Carbure de néodyme :</i>	
Acétylène.....	66
Carbures éthyliques.....	6
Carbures forméniques.....	28
<i>Carbure de praséodyme :</i>	
Acétylène.....	67,5
Carbures éthyliques.....	2,5
Carbures forméniques.....	30
<i>Carbure de samarium :</i>	
Acétylène.....	70,1
Carbures éthyliques.....	7,6
Hydrogène et carbures forméniques.....	22,3

La méthode employée pour faire ces analyses de gaz était la suivante ¹.

¹ H. MOISSAN, C. R., t. CXXIII, p. 148 (1896). Ann. Ch. Phys. (7), t. IX, p. 313, (1896).

Les carbures acétyléniques étaient absorbés par le chlorure cuivreux ammoniacal, les éthyléniques par le brome et le gaz restant était soumis à la combustion eudiométrique : supposé constitué par un mélange de méthane et d'hydrogène, sa combustion donnait un certain volume d'acide carbonique égal à celui du méthane.



L'hydrogène était déduit par différence : sa présence ne fut d'ailleurs constatée que dans le cas de carbure de samarium, car le volume d'acide carbonique obtenu dans les combustions s'est toujours trouvé voisin du volume du gaz soumis à l'analyse.

MOISSAN montra l'influence de la nature du liquide d'attaque et de sa température. C'est ainsi que l'eau à la température ordinaire donnerait avec le carbure de cérium 75 % d'acétylène et 78,5 % à 0°; de même l'action des acides serait un peu différente de celle de l'eau : pour le produit dont nous venons de parler, l'acide chlorhydrique fournirait 63,8 % d'acétylène, l'acide azotique, oxydant énergique, 83 %. Cet auteur reconnut en outre la présence de carbures liquides et solides : il constata qu'ils étaient formés de carbures saturés et non saturés et qu'ils correspondaient à 3 ou 4 % du carbone combiné du carbure.

Le complexité du mélange gazeux obtenu était assez surprenante, les carbures métalliques donnant généralement un produit gazeux simple, de composition facile à interpréter. MOISSAN chercha, pour expliquer la réaction, s'il ne pourrait pas déceler la présence de deux combinaisons différentes, donnant par l'eau, l'une du méthane, l'autre de l'acétylène ¹. Cela se produirait par exemple pour un mélange d'alumine et de chaux amené à l'état de carbure. Il tenta de fractionner la décomposition, en faisant varier les conditions de l'expérience, mais toutes ses recherches dans cette voie furent infructueuses. Il en fut de même des essais de séparation par différence de volatilité au four électrique, qui auraient pu donner des fractions de composition différente.

En 1902, MUTHMANN, HOFER et WEISS ², poursuivant une étude sur la préparation des métaux du groupe de cérium par électrolyse de sels fondus, furent conduits à préparer du chlorure de

1. MOISSAN. *Ann. Ch. Phys.* (7), t. IX, p. 304 (1896).

2. MUTHMANN, HOFER et WEISS. *Liebigs Ann.*, t. CCCXX, p. 260 (1902).

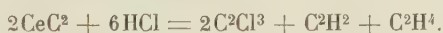
cérium en partant d'oxyde CeO^2 , très difficile à transformer en sel, par suite de sa résistance aux acides.

Les produits dont ils partaient contenaient de l'acide phosphorique qu'il leur fallait éliminer. Ils eurent l'idée d'employer pour la préparation du chlorure, comme l'avait indiqué MOISSAN, la carburation de l'oxyde au four électrique, et de dissoudre la masse obtenue dans l'acide chlorhydrique. Ils furent ainsi conduits à préparer du carbure pur et à l'étudier. Pour le préparer, ils maintenaient une heure, sous 110 ampères et 30 volts un mélange de 1 kilogramme de bioxyde sec et 280 grammes de charbon.

Ils décrivent leur produit comme étant d'un jaune d'or magnifique et se décomposant par l'eau et les acides en donnant un mélange gazeux constitué par :

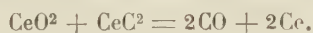
Ethylène.....	15,92
Acétylène.....	84,08

Ils donnent l'équation de décomposition suivante :



Les proportions relatives de chacun des gaz qui devraient dès lors être à volumes égaux, sont bien différentes. Cette divergence apparaît aux auteurs comme difficile à interpréter.

Dans leur travail, ils supposent qu'il doit exister un autre carbure de cérium plus pauvre en charbon que celui qui est décrit, et cela pour les raisons suivantes : ils tentèrent de préparer du cérium métallique en faisant agir au four électrique le carbure de MOISSAN sur l'oxyde; ils espéraient réaliser l'équation suivante :

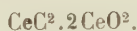


Ils obtinrent une masse brun rouge à éclat non métallique, renfermant encore du charbon et partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique. La plus grande partie de bioxyde y passe ainsi en solution et il se dégage un gaz « brûlant avec une flamme non éclairante et constitué principalement par du méthane ».

La même année, STERBA ¹, reprenait l'étude de la combinaison de carbone et de cérium. Ses recherches l'amènèrent à décrire comme un composé défini un corps formé d'oxygène, de carbone

¹ 1. STERBA. C. R., t. CXXXIV, p. 1056 (1902). *Ann. Ch. Phys.* (8), t. II, p. 223 (1904).

et de cérium, qu'il appela oxycarbure de cérium et à qui il donna la formule :



Ce produit non attaquant par l'eau est soluble dans les acides en dégagant un gaz *complètement absorbable* par le chlorure cuivreux ammoniacal, constitué par conséquent par des carbures non saturés. Il se forme en outre des carbures liquides non saturés.

STERBA préparait son oxycarbure en chauffant l'oxyde avec une quantité limitée de carbone pour ne pas atteindre la saturation. De plus, le temps de chauffe était toujours le même pour des expériences différentes.

Il opérait dans des conditions bien définies et toujours les mêmes : il soumettait le mélange d'oxyde et de carbone 1 minute à un courant de 600 ampères et 120 volts. Plusieurs dizaines d'expériences lui ont fourni des produits identiques répondant à la formule que nous avons citée plus haut.

L'oxycarbure maintenu fondu au four électrique se transforme en carbure en attaquant la nacelle où on l'a placé. Toutes ses propriétés furent étudiées par Sterba et, si on les examine, on est frappé de ce fait qu'elles semblent bien plutôt appartenir à un mélange d'oxyde et de carbure qu'à un corps défini, comme l'auteur l'a conclu. Nous citerons comme particulièrement nette l'action du fluor qui, à 150° attaque avec incandescence en donnant du fluorure céreux et de l'oxyde (l'oxyde cérique n'est pas attaqué par le fluor). De même le chlore donne un mélange de chlorure céreux et de bioxyde ; l'acide chlorhydrique transforme partiellement l'oxycarbure en chlorure, le soufre et l'hydrogène sulfuré en sulfure.

En 1904, M. DELÉPINE¹, dans sa thèse d'agrégation, fit une étude bibliographique très complète des carbures métalliques : il refit quelques analyses sur des carbures de cérium et de lanthane en utilisant des échantillons d'origine industrielle.

Il étudia comparativement l'action de l'eau, celle de l'acide chlorhydrique et celle du même acide additionné de chlorure ferrique, pour déterminer l'influence d'un milieu oxydant. Voici les chiffres qu'il obtint.

1. M. DELÉPINE. Thèse d'agrégation. Les carbures métalliques. Joanin, éditeur (1904).

	CeC ²			LaC ²		
	H ² O	HCl	HCl+Fe ² Cl ⁶	H ² O	HCl	HCl+Fe ² Cl ⁶
Acétylène..	72,5	74	94,7	91	88,8	96,7
Ethylène...	2,6	1,5	0,0	»	0,5	0,2
Méthane... }	24,9	»	{ 1,6	»	6,2	1,2
Hydrogène. }			{ 2,1	»	3,4	1,0
Azote.....	»	»	1,6	»	1,2	0,9

L'acide chlorhydrique donne pour une même quantité de carbure métallique un volume gazeux très supérieur à celui donné par l'eau.

Les chiffres donnés par M. DELÉPINE sont assez différents de ceux de H. MOISSAN; de plus cet auteur met en relief des faits très intéressants ayant pour but l'interprétation de la réaction.

Il est a priori difficile de rassembler tous ces faits pour les comprendre dans leur ensemble d'une façon simple et logique.

Toutefois, à ne considérer que les carbures bien définis de MOISSAN, leur décomposition par l'eau apparait comme très curieuse à cause de la complexité des produits obtenus. Plusieurs auteurs se sont efforcés de donner une interprétation à ces phénomènes difficiles à saisir.

M. BERTHELOT¹ a cru pouvoir expliquer la formation de mélanges gazeux complexes par une application du principe du travail maximum. D'après lui : « Il faut attribuer le phénomène à la « production d'un excès d'hydrogène, sur la dose contenue dans « l'acétylène. La présence de ce dernier gaz est seule corrélative « d'une décomposition par l'eau, susceptible de céder son oxy- « gène au cérium en formant du protoxyde. Il résulte de cet excès « d'hydrogène que l'oxyde de cérium qui prend naissance dans la « réaction est constitué par un mélange de protoxyde et d'oxydes « supérieurs. En effet, s'il y avait uniquement formation de pro- « toxyde, on devrait obtenir de l'acétylène pur :



« Mais dès qu'il se forme un oxyde supérieur, tel que Ce²O³, (ou « plutôt une combinaison de ce corps avec le protoxyde il en

1. M. BERTHELOT, C. R., t. CXXXII, p. 281 (1901). Les carbures d'hydrogène, t. I, p. 399.

« résulte de l'hydrogène excédant, lequel se combine aux éléments d'une portion de l'acétylène pour fournir du formène et simultanément quelque dose d'autres carbures moins hydrogénés que le formène, tout en l'étant davantage que l'acétylène. carbures spéciaux dont la formation est sans doute corrélative de la condensation moléculaire de ces oxydes intermédiaires. »

BERTHELOT a montré par ailleurs en prenant l'exemple du carbure d'aluminium que des considérations thermochimiques permettaient de prévoir la réaction : en effet, la production du formène correspond au dégagement de chaleur maximum vers lequel tend le système, le type moléculaire étant conservé.

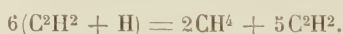
Avec les carbures des terres rares, il se dégagerait primitivement de l'acétylène pur : l'oxyde MO instable dans les conditions de l'expérience s'oxyderait *partiellement* aux dépens de l'oxygène de l'eau. L'hydrogène simultanément libéré se combinerait à l'acétylène pour donner du méthane ; la présence des carbures intermédiaires entre le méthane et l'acétylène serait liée à la formation d'oxydes intermédiaires entre CeO et Ce^2O^3 .

L'inconvénient d'une telle interprétation réside dans ce fait qu'on ne connaît aucun de ces oxydes inférieurs ni aucun composé leur correspondant.

M. DELÉPINE ¹ précisa cette hypothèse, en admettant que les réactions s'effectuent conformément aux équations suivantes.



Il se produirait par hydrogénation de l'acétylène :



On peut ainsi prévoir un mélange constitué par 28,5 % de méthane et 71,5 % d'acétylène. C'était sensiblement ce qui était en accord avec les faits connus à cette époque.

La présence de l'éthylène et des carbures liquides s'expliquerait d'abord par des échauffements locaux produisant des polymérisations et, d'autre part, par la formation d'oxydes plus ou moins oxygénés, dont le pouvoir hydrogénant serait dès lors variable.

M. DELÉPINE a montré pour justifier la première partie de cette théorie que l'attaque produite par un liquide oxydant ($\text{HCl} + \text{Fe}^2\text{Cl}^6$)

1. M. DELÉPINE, Les carbures métalliques (1904).

modifiait les produits de la réaction en augmentant notablement la proportion d'acétylène. Cette expérience, comme d'ailleurs celle faite par MOISSAN avec l'acide azotique, démontre qu'il se forme primitivement de l'hydrogène; on peut distraire celui-ci en l'utilisant à réaliser une réduction quelconque; avec le chlorure ferrique, en effet, il se forme du chlorure ferreux.

On voit par l'historique que nous venons de retracer que les résultats obtenus par les différents expérimentateurs présentent de nombreuses discordances. L'étude de l'oxyde hydraté formé en même temps que les gaz, présente un intérêt capital pour interpréter et expliquer la réaction. Aucune hypothèse ne peut être faite avec certitude sur les faits curieux observés si on ne les connaît tous : les relations les plus étroites les unissent et on ne doit en négliger aucun.

De plus, il semble que la carburation de l'oxyde cérique présente des termes intermédiaires très intéressants avant d'être complète. Les faits observés et non étudiés par MUTHMANN, HOFER et WEISS, la description faite par STERBA d'un oxycarbure, composé très nouveau en chimie, méritent de retenir l'attention. C'est pourquoi nous en avons repris l'étude.

PRÉPARATION DES CARBURES DES TERRES RARES

Nous avons commencé notre travail par l'étude des carbures. On sait que ceux-ci sont préparés en réduisant au four électrique les oxydes par le charbon.

Les produits employés doivent être d'une pureté aussi grande que possible. Nous allons exposer les conditions à remplir pour arriver à ce résultat, et les moyens de s'assurer qu'on a atteint le but cherché.

Essai et purification des oxydes. — Les oxydes dont nous sommes parti et que M. LEBEAU a bien voulu mettre à notre disposition provenaient de la maison Chenalet Douillet. Nous avons eu à faire sur ces produits quelques essais de pureté avant de les utiliser.

Essai des oxydes. — On sait combien il est difficile de caractériser les terres rares d'un même groupe les unes en présence des autres : les réactions sont sensiblement les mêmes et peu de propriétés chimiques permettent de les distinguer. La détermination des poids atomiques est extrêmement délicate, les différences de l'un à l'autre étant seulement de quelques unités. Le spectroscope est dans l'étude des terres rares d'un précieux secours : l'étude des spectres d'absorption et des spectres d'étincelle, si précieuse pour suivre les fractionnements, permet aussi de caractériser ces terres les unes en présence des autres.

Dans le groupe cérique, seules les solutions de sels céreux et de sels de lanthane n'ont pas de spectre d'absorption : nous avons vérifié à ce point de vue celles que nous possédions : elles ne nous ont montré aucune raie et aucune bande.

Le cérium se distingue cependant par quelques caractères des autres métaux du même groupe : une réaction très sensible permet d'en déceler des traces en présence de n'importe quelle autre terre. Si à une solution d'un sel de cérium on ajoute de l'eau oxygénée et de l'ammoniaque ; il se forme un précipité rouge encore très nettement visible dans des solutions au cent-millième. Nous

avons fait cet essai sur nos produits de lanthane, néodyme, praséodyme et samarium : il fut toujours négatif.

Il était très important pour nous de déceler les autres terres dans le cérium : on ne connaît aucun caractère analytique qui permette de les retrouver. L'absence de spectre d'absorption est une indication très nette au point de vue des trois derniers termes : la présence du lanthane ne peut être ainsi caractérisée. On sait que l'oxyde de cérium pur obtenu par calcination de l'oxalate doit être parfaitement blanc : ce fait a été indiqué par MM. Wyruboff et Verneuil ¹, qui ont reconnu que des traces de didyme donnent à l'oxyde de cérium une coloration saumonée. Nous avons cherché à nous rendre compte avec précision de l'influence des autres terres. Nous avons préparé de l'oxyde cérique pur en partant de sels purs : le produit obtenu était parfaitement blanc. Nous avons ajouté à la solution saline des traces de lanthane, néodyme, praséodyme et samarium, environ 1/300^e de l'oxyde de cérium contenu dans la solution. Par calcination des oxalates précipités, les oxydes obtenus présentaient des colorations très nettes, qui augmentaient d'intensité en présence d'acide chlorhydrique concentré. Voici ce que nous avons observé :

Oxydes de cérium et de lanthane.....	Jaune serin.
— néodyme.....	Rose.
— praséodyme.....	Saumon foncé.
— samarium.....	Saumon pâte.

L'oxyde de cérium que nous avons utilisé pour la préparation des carbures, obtenu par calcination de l'oxalate était parfaitement blanc.

Les spectres d'absorption des solutions de néodyme, praséodyme et samarium ont été comparés à ceux qui ont été décrits par les auteurs : aucune impureté n'a pu être ainsi décelée dans ces produits.

Purification des oxydes. — Nous avons eu dans quelques cas, à régénérer les oxydes en partant de produits plus ou moins impurs, carbures souillés de grandes quantités de chaux et de fer. Nous avons dû dans ce cas, réaliser des séparations convenables :

¹ WYROUBOFF et VERNEUIL. *C. R.*, t. CXXIV, p. 1230 (1897). *C. R.*, t. CXXVI, p. 340 (1898).

au cours de cette partie de notre étude, nous avons pu faire quelques remarques intéressantes que nous allons rapporter.

Ces séparations quantitatives présentent d'ailleurs un intérêt général assez grand et elles trouvent bien leurs places dans notre travail. Nous rappellerons en effet que M. MOISSAN a montré que la transformation d'un oxyde très stable en carbure permettait de préparer facilement un sel quelconque. Les carbures des terres rares en particulier étant très facilement attaquables, on peut utiliser cette propriété pour obtenir la solution de ces métaux engagés dans des combinaisons résistantes aux acides.

Nous rappellerons que MUTHMANN, HOFER et WEISS¹ ont employé pour préparer le chlorure de cérium l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbure. Partant d'un minerai très phosphoré, ils se débarrassaient en même temps du phosphore, successivement transformé en phosphure métallique, puis en hydrogène phosphoré. Il est donc important en vue d'une opération de ce genre d'éliminer complètement les impuretés, — surtout la chaux et le fer qui ont pu s'introduire dans la masse au cours du traitement au four électrique. La chaux surtout peut se trouver en forte proportion, si par accident un petit fragment du couvercle vient à tomber dans le creuset.

Ces séparations intéressant à la fois la préparation des produits purs et le dosage de ces différents métaux l'un en présence de l'autre, nous envisagerons le problème à ces deux points de vue différents.

Séparation des métaux rares et du calcium. — Si l'on considère un mélange d'oxyde de lanthane et de calcium par exemple, — c'est le cas que nous avons particulièrement étudié, — la méthode classique pour réaliser une séparation est la suivante : le mélange des oxydes est dissout dans l'acide chlorhydrique ; la solution colore la flamme en rouge orangé, si elle contient du calcium. On précipite le lanthane par l'ammoniaque ou la potasse ; et dans la liqueur filtrée on peut éliminer et même doser le calcium en le précipitant à l'état d'oxalate que l'on calcine et transforme en sulfate. Cette méthode simple en apparence est très infidèle : en effet, nous avons pu constater que

¹ 1. MUTHMANN, HOFER et WEISS. *Liebigs Ann.*, t. CCCXX, p. 260 (1902).

son emploi laisse une grosse part d'incertitude si l'on cherche à réaliser une séparation complète.

Tout d'abord, l'alcali toujours un peu carbonaté précipite, outre l'hydrate de lanthane, un peu de carbonate de chaux. Il faudrait pour isoler le lanthane, renouveler l'opération sur le précipité, en employant de l'ammoniaque exempt de toute trace de carbonate. De plus, nous avons pu nous convaincre par l'expérience, que les alcalis ne précipitent complètement les terres rares que dans des conditions déterminées.

Voici les essais que nous avons faits à ce sujet :

Une solution de sulfate de cérium pur obtenue par dissolution de ce sel à $9H^2O$ dans l'eau distillée a été traitée au cours de diverses expériences par l'ammoniaque et la potasse, à froid et à chaud. Les solutions séparées du précipité d'hydroxyde formé étaient additionnées d'oxalate d'ammoniaque. Nous avons ainsi constaté que les solutions dans lesquelles le cérium avait été précipité par l'ammoniaque à froid ou à chaud, ou bien par la potasse à froid, précipitaient par l'oxalate. La séparation faite à chaud par la potasse était seule complète.

Les mêmes essais faits avec une solution de sulfate de lanthane pur ont donné des résultats identiques. La potasse à chaud seule précipite complètement le lanthane.

Les solutions employées ne coloraient pas la flamme et ne donnaient pas le spectre du calcium.

On voit que la précipitation complète ne se réalise que par la potasse à l'ébullition, procédé peu pratique, puisqu'il supprime l'emploi des vases de verre.

La raison de ces faits est la suivante : les précipités obtenus dans l'action des alcalis sur les sels de terres rares sont des sels plus ou moins basiques, légèrement solubles dans l'eau. Dans le cas de l'ammoniaque surtout, qui précipite des sels très basiques, la solubilité de ceux-ci intervient très nettement pour fausser le résultat de la séparation.

On ne saurait, dans l'espoir d'un meilleur résultat, songer à éviter un excès d'alcali qui dans certains cas pourrait dissoudre un peu du précipité formé. Cette condition serait irréalisable car les hydroxydes sont eux-mêmes susceptibles de déplacer l'ammoniaque de ses sels. Au cours des essais faits en employant l'alcali en quantité juste nécessaire pour la précipitation, l'oxalate a toujours donné un précipité dans la solution filtrée.

Le sulfhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque ne donnent pas de meilleurs résultats.

Si l'on ne cherche pas une séparation quantitative, l'ammoniaque exempte de carbonate peut être utilisée, à condition d'opérer en liqueur nitrique. En analyse, où l'on veut faire le dosage rigoureux du calcium, la question est toute autre, et voici comment nous croyons l'avoir résolue, lorsqu'il s'agit de doser une faible proportion de calcium en présence d'une grande quantité de lanthane.

Nous avons remarqué qu'une solution de sulfate cérique ou de lanthane, même à 2 % de ces sels, ne précipite pas lorsqu'on l'additionne de son volume et demi d'alcool. Or, dans ces conditions le sulfate de chaux est entièrement éliminé.

Il suffit donc de traiter la solution primitive par l'ammoniaque exempte de carbonate ; le précipité d'hydrate de lanthane qui peut retenir un peu de calcium, est recueilli et dissout dans de l'acide nitrique ; on précipite de nouveau par l'ammoniaque ; on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines ; on concentre au bain-marie.

Nous avons vu qu'en opérant de cette manière des traces d'oxyde restent dissoutes ; elles seraient précipitées par l'oxalate d'ammoniaque en même temps que le calcium. On ajoute de l'acide sulfurique, on additionne la solution concentrée à quelques centimètres cubes, de son volume et demi d'alcool, Le sulfate de chaux précipite ; on le recueille ; on le lave à l'eau alcoolisée ; on sèche, on calcine et on pèse.

Séparation du lanthane et du fer. — Au cours de la purification de grandes quantités d'oxyde de lanthane, nous avons été conduit à en séparer le fer qui s'y trouvait mêlé. Nous plaçant à un point de vue purement qualitatif, nous avons obtenu d'excellents résultats avec la méthode suivante qui, nous l'avons reconnu par la suite, est susceptible de fournir plusieurs autres séparations.

Les sesquioxydes des métaux rares sont des bases puissantes solubles dans les acides même après calcination. Cette propriété peut être utilisée dans le cas qui nous occupe. En effet, si à une solution neutre de chlorure ferrique, on ajoute un excès d'oxyde de lanthane sec, et qu'on laisse en contact, on observe au bout de peu de temps la formation d'un précipité ocreux d'hydrate fer-

rique. La solution ne tarde pas à se décolorer et après filtration on peut y caractériser le lanthane par ses réactions d'identité.

Toute trace de fer a disparu.

L'expérience réussit très bien avec les solutions neutres des sels de cuivre, de chrome, de nickel, de cobalt.

Il est évident que si à une solution contenant du lanthane et du fer, on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte, et qu'on laisse le précipité formé quelque temps en contact avec la liqueur, on précipitera d'abord tout le fer, le lanthane restant en solution; il en serait de même pour les métaux que nous venons de citer.

On ne saurait songer à utiliser cette précipitation fractionnée pour les essais quantitatifs, mais elle est très pratique et d'un usage très rapide lorsqu'il s'agit de la préparation d'oxyde pur.

L'oxyde cérique CeO_2 , seul oxyde de cérium, stable à l'air, ne donnant pas ces réactions, nous avons songé à utiliser cette différence de propriété avec l'oxyde de lanthane pour séparer ces deux éléments : nous avons reconnu à la suite de quelques essais que si ces deux oxydes sont précipités à la fois d'une solution unique, les propriétés du produit obtenu ne sont pas celles que l'on observerait par précipitation séparée. Comme MM. WYROUBOFF et VERNEUIL¹ l'ont constaté, il y a formation d'oxydes mixtes, dont les caractères sont très spéciaux. Dans le cas particulier que nous envisageons, on retrouve dans la solution séparée du précipité d'oxyde métallique à la fois du cérium et du lanthane.

Préparation des oxydes. — Les oxydes stables des métaux des terres rares se préparent par calcination des sels à acide volatil, des oxalates, ou en précipitant leurs hydrates des solutions salines. Certaines observations doivent cependant être faites, car les conditions à remplir pour éviter la présence des impuretés sont nombreuses et souvent délicates.

Les métaux des terres rares ont en effet une tendance très marquée à donner des sels basiques ou des sels complexes dont on n'évite la formation que très difficilement. Cette propriété est connue depuis fort longtemps, et nous en trouverons une nouvelle application quand nous étudierons les méthodes de dosage des métaux rares. Entre autres STERBA² a reconnu que l'oxyde obtenu

1. WYROUBOFF et VERNEUIL. *C. R.*, t. CXXVIII, p. 501 (1899).

2. STERBA, *C. R.*, t. CXXXIII, p. 224, (1904).

par calcination du nitrate contient des traces d'acide nitrique dont on ne peut le débarrasser que par fusion avec la potasse. De même, M. MATIGNON¹ a montré que la calcination des oxalates précipités en liqueur nitrique dans les solutions de nitrates donne des oxydes mélangés de carbonate très basique, dont l'élimination est fort pénible. D'après cet auteur, on n'éliminerait les dernières traces d'acide carbonique que par chauffage dans un courant d'hydrogène pur. Nous avons constaté qu'en chauffant à poids constant dans un four à résistance vers 800° de l'oxalate de cérium, l'oxyde formé ne retient pas trace de carbonate. Les alcalis précipitent en général des sels plus ou moins basiques de composition assez mal définie. L'ammoniaque surtout donne des hydrates très impurs. Pour WYROUBOFF et VERNEUIL² les produits ainsi obtenus sont des sels d'oxydes condensés ou polymérisés.

On doit avant tout éviter dans la préparation des oxydes devant servir à préparer des carbures, la présence des sulfates basiques qui donneraient des sulfures sous l'action réductrice du charbon.

Pour préparer les oxydes dont nous avons eu besoin, nous avons amené le nitrate en liqueur nitrique, et nous avons précipité par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate obtenu lavé par décantations successives et filtration, puis séché à l'étuve, a été calciné dans un tube en verre de Bohème et dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique.

Préparation des carbures. — La préparation des produits que nous avons étudiés a été faite au four électrique de H. MOISSAN, soit en creuset, soit en tube, suivant les indications de cet auteur³. Dans le premier cas, les produits obtenus pouvaient contenir de la chaux provenant du four lui-même : on sait en effet que l'atmosphère du four en activité est saturée de vapeurs riches en calcium dont une partie peut pénétrer à l'intérieur du creuset et souiller les produits qui s'y trouvent ; il peut aussi arriver que, sous l'action des températures considérables produites, le four se craquelle, que des morceaux de chaux se détachent de la brique qui sert de couvercle et tombent dans le creuset.

Les produits obtenus contiennent toujours de petites quantités

1. MATIGNON. *C. R.*, t. CXLII, p. 276 (1906).

2. WYROUBOFF et VERNEUIL. *C. R.*, t. CXXVII, p. 863 (1898).

3. Le four électrique. Steinheil, édit. (1897).

de fer provenant du charbon du creuset ou du tube, qui renferme la matière à traiter, ou même des électrodes.

Nous avons toujours préféré l'emploi du four à tube ou de creuset couvert.

Nous rappellerons rapidement la technique à suivre dans les manipulations au four électrique.

Le carbone employé est du charbon de sucre obtenu en chauffant du sucre blanc raffiné dans une capsule de porcelaine, jusqu'à carbonisation. Le produit obtenu, pulvérisé finement, doit être conservé à l'abri de toute trace d'humidité.

Les mélanges d'oxyde et de charbon en proportions calculées sont traités de la façon suivante : la poudre bien homogène est imprégnée d'essence de térébenthine destinée à servir de liant. La masse obtenue doit rester pulvérulente, mais conserver l'empreinte qu'on lui donne lorsqu'on la serre entre les doigts. On la divise à l'aide d'un compresseur en petites masses cylindriques, compactes et dures, qu'on chauffe à température modérée au four PERROT pour en chasser l'essence de térébenthine. Le produit final doit se retrouver avec la forme des comprimés primitifs.

On chauffe ceux-ci au four électrique dans un creuset de charbon, pendant un temps déterminé et variable avec la plus ou moins grande facilité de réduction de l'oxyde. La mesure des températures atteintes étant peu praticable, on définit chaque expérience par le voltage et l'ampérage employés, et par sa durée.

La proportion de charbon entrant dans chaque expérience est toujours supérieure à celle que l'on a employée si le temps de chauffe a été suffisant pour atteindre la fusion. On sait en effet que le carbone de l'électrode négative porté à la température considérable de l'arc voltaïque, se volatilise et subit une véritable distillation ; de plus, les matières en fusion dans le creuset l'attaquent vivement ; et si on laisse cette action secondaire se produire complètement en continuant à chauffer plusieurs minutes avec un courant intense, on peut, partant d'un oxyde pur, le carburer complètement et même le sursaturer. La solution du carbone dans le carbure, stable à haute température, laissera par refroidissement cristalliser du graphite représentant le carbone en excès.

Analyse des carbures. — Pour étudier la composition des produits obtenus, voici comment nous avons procédé.

Une quantité connue de carbure était attaquée par l'acide nitrique étendu. La solution obtenue était concentrée plusieurs fois au bain-marie en présence d'un grand excès d'acide, afin de détruire les traces de carbures liquides et solides qui la souillaient. Le résidu était repris par une quantité d'eau nitrique aussi faible que possible. Cette solution était filtrée sur un filtre Schleicher qui retenait le graphite ; on lavait celui-ci avec de l'eau distillée chaude, ces eaux de lavage venant s'ajouter à la solution obtenue au début.

Le filtre et le graphite étaient calcinés dans un creuset taré, au rouge sombre, de façon à détruire le filtre sans brûler le graphite. Nous avons aussi fait quelques dosages de ce corps en le recueillant sur un creuset de Gooch, muni d'amiante, et en pesant directement après légère calcination.

Dans la solution, le calcium était dosé par la méthode que nous avons précédemment indiquée : on séparait la plus grande partie du métal rare par l'ammoniaque exempte de carbonate ; la solution filtrée était évaporée au bain-marie en présence d'acide sulfurique pour transformer les nitrates en sulfates ; on reprenait le résidu par quelques centimètres cubes d'eau et on précipitait par l'alcool le sulfate de chaux insoluble.

Sur une autre solution du carbure dans l'acide nitrique, de titre quelconque, nous avons cherché le fer qualitativement par le ferrocyanure ou le sulfocyanure de potassium : les proportions trouvées ont toujours été très faibles, et les traces ainsi décelées ne pouvaient apporter aucune perturbation dans nos recherches.

Tout produit contenant plus de 1 % de calcium a été rejeté.

Pour doser le carbone, nous avons procédé à la combustion des carbures : nous avons réalisé cette opération dans un tube en porcelaine de Saxe placé sur une grille à analyse, et dans lequel passait un courant d'oxygène pur et sec. Le carbure brûlait dans ces conditions de même que le graphite, si la température atteinte était suffisante : la chaleur dégagée par la combustion du carbure de cérium entraîne la combustion du graphite, fait qui ne se produit pas avec le carbure de lanthane. On doit dans ce cas si l'on veut brûler tout le graphite, chauffer longtemps et très fort. Il est plus simple de le peser à part en le séparant ultérieurement de l'oxyde par dissolution de celui-ci dans un acide. Le résidu de la combustion est un oxyde anhydre que l'on pèse dans un pèse-nacelle : le chiffre obtenu donne la proportion de métal.

De tous ces essais, le premier a donné le graphite, le second le carbone total et le métal. L'interprétation d'ensemble est facile à faire.

Voici quelques exemples des analyses que nous avons faites :

Carbure de cérium :

Graphite.....	4,00 %	4,31 %
Carbone combiné.....	14,30	
Cérium.....	81,79	

$$C = 12, \quad Ce = 140,23.$$

$$\frac{Ce}{C} = \frac{81,79 \times 12}{140,23 \times 14,3} = \frac{98,15}{200,55} = 0,4894.$$

Carbure de lanthane :

1^{er} échantillon :

Graphite.....	2,73
Carbone combiné.....	14,37
Lanthane.....	82,77

2^e échantillon :

Graphite.....	3,02
Carbone combiné.....	14,29
Lanthane.....	82,35

$$La = 139.$$

$$\text{Pour le premier : } \frac{La}{C} = \frac{82,77 \times 12}{14,37 \times 139} = \frac{99,32}{199,74} = 0,4972.$$

$$\text{Pour le second : } \frac{La}{C} = \frac{82,85 \times 12}{14,29 \times 139} = \frac{99,42}{198,63} = 0,5005.$$

Carbure de néodyme :

Graphite.....	2,23	2,10
Carbone combiné.....	12,91	13,11
Néodyme.....	84,37	84,26

$$Nd = 144,3.$$

$$\frac{Nd}{C} = \frac{84,26 \times 12}{13,11 \times 144,3} = \frac{101,11}{189,17} = 0,5344.$$

Carbure de praséodyme :

Graphite.....	1,61	1,85
Carbone combiné.....	12,97	13,22
Praséodyme.....	86,53	85,93

$$Pr = 140,6$$

$$\frac{Pr}{C} = \frac{85,93 \times 12}{13,22 \times 140,6} = \frac{103,11}{185,87} = 0,5547.$$

Carbure de samarium :

Graphite.....	9
Carbone combiné.....	13,39
Samarium.....	85,69

$$\text{Sm} = 150,4.$$

$$\frac{\text{Sm}}{\text{C}} = \frac{85,69 \times 12}{13,39 \times 150,4} = \frac{102,82}{201,38} = 0,5105.$$

Tous ces chiffres concordent bien avec les analyses faites par H. Moissan et correspondent aux formules que cet auteur a attribuées aux carbures qui en formule brute sont du type général



Examens métallographiques. — Les carbures des terres rares se présentent sous la forme de masses cristallisées noirâtres, dont la compacité est assez grande. Lorsqu'on cherche à en obtenir des surfaces polies, on constate que leur facile altération par l'eau ne laisse pas le temps nécessaire pour les étudier au microscope. Nous avons dû chercher une technique permettant la conservation des surfaces obtenues. Voici celle à laquelle nous nous sommes arrêté :

On découpe dans un tube de laiton de 20 millimètres de diamètre et 4 millimètre d'épaisseur des petits cylindres longs de 2 centimètres. On pose une des extrémités d'une rondelle ainsi obtenue sur une feuille de clinquant, de façon à faire un fond, puis on coule de la gomme laque ramollie pour emplir le petit cylindre. Dans la gomme laque encore molle, on enfonce un morceau du carbure à étudier de manière à le faire affleurer à peu près au bord de la rondelle de laiton.

On dégrossit sur des papiers émeri de plus en plus fins de façon à former une surface plane. On polit ensuite sur des plateaux de feutre enduits d'une pommade faite de vaseline bien anhydre et d'alumine très fine. La surface grasse obtenue peut se conserver quelques instants. On place sur une lamelle de verre circulaire, de même diamètre que le cylindre de laiton une goutte de baume du Canada additionné du dixième de son poids de xylène anhydre. On essuie rapidement sur un feutre sec la surface grasse précédemment obtenue, et on la renverse rapidement dans la goutte de liquide placée sur la lamelle.

Nous avons conservé pendant plus d'un an des surfaces polies ainsi préparées.

Les carbures graphitiques que nous avons examinés de cette façon présentaient des surfaces jaune d'or, ce qui montre bien la véritable couleur de ces produits. Tous étaient homogènes et parfaitement cristallisés. Nous donnerons à propos de chacun d'eux les détails observés.

ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX RÉSULTANT DE L'ACTION DE L'EAU SUR LES CARBURES DES TERRES RARES

Nous avons appliqué pour réaliser cette partie de nos recherches la méthode générale d'analyse des mélanges d'hydrogène et d'hydrocarbures gazeux publiée par M. P. Lebeau, avec notre collaboration. Cette étude ne rentre pas directement dans notre travail, mais comme nous devons en faire application, nous allons en rappeler la technique.

Les hydrocarbures que nous avons rencontrés étaient constitués par des mélanges de carbures acétyléniques, éthyléniques et saturés renfermant toujours de l'hydrogène libre.

Dosage des carbures acétyléniques. — Une telle analyse comporte tout d'abord l'élimination des acétyléniques par une solution alcaline d'iodomercurate de potassium¹. On prépare celle-ci selon la formule suivante :

Iodomercurate de potassium	25gr
Iodure de potassium.....	30
Eau distillée.....	100

Le réactif doit être privé de toute trace d'air par ébullition de façon à ne pas souiller les gaz non absorbables.

On alcalinise à l'aide d'un petit fragment de potasse dans le tube même où doit se faire l'analyse. Il se forme un précipité blanc qui, traité par l'acide sulfurique étendu, régénère les carbures acétyléniques qui lui ont donné naissance. On réalise cette action sur la solution elle-même tenant le précipité en suspension.

Dosage des carbures éthyléniques¹. — Les carbures éthyléniques gazeux autres que l'éthylène sont absorbés par l'acide sulfurique à 63° B. qui n'a aucune action sur ce dernier.

L'éthylène n'est soluble dans l'acide sulfurique concentré qu'à la suite d'une agitation prolongée, et encore cette absorption n'a-

1. P. LEBEAU et A. DAMIENS. *C. R.*, t. CLVI, p. 554 (1913).

t-elle lieu qu'avec une extrême lenteur ; on utilise pour son dosage une solution d'acide sulfovanadique dans l'acide sulfurique concentré :

Anhydrique vanadique	1
Acide sulfurique à 66° B.....	100

Ce réactif absorbe en quelques minutes 150 fois son volume d'éthylène.

Les essais faits sur des mélanges connus avec ces deux réactifs ont toujours été quantitatifs.

Dosage de l'hydrogène et des carbures saturés ¹. — Le produit gazeux résultant des actions précédentes comprend l'hydrogène et les carbures saturés. Aucune propriété chimique ne permettant de différencier les éléments d'un tel mélange, on doit avoir recours à une distillation fractionnée dans le vide.

L'appareil utilisé dans ces expériences comporte une trompe à mercure reliée par un tube de plomb roulé en spirale à deux petits condenseurs de verre de 50 cm³ environ. Le second condenseur communique par un autre tube de plomb avec une cloche à robinet posée sur une cuve à mercure et servant à l'introduction du mélange à étudier. L'appareil est relié à un tube manométrique de 1 mètre de haut plongeant dans le mercure, placé lui-même auprès d'un tube barométrique de même longueur qui lui est parallèle. Ce dispositif permet de suivre à l'aide d'un cathétomètre placé à distance convenable les variations de pression à l'intérieur de l'appareil et la marche du fractionnement.

Enfin, un tube fermé à un bout et portant en son milieu un robinet est soudé par sa seconde extrémité au raccord qui relie les deux condenseurs. On constitue ainsi une petite chambre qu'on peut isoler en fermant le robinet, et où l'on peut distiller la vapeur d'eau et les vapeurs de carbures lourds qui restent dans l'appareil après chaque opération. Ce dispositif évite de fréquents nettoyages.

L'appareil étant vide de toute trace d'air et séché par le moyen que nous venons de décrire, le gaz à étudier est introduit dans la cloche placée sur la cuve à mercure. Un des condenseurs, ou les deux suivant les cas, sont refroidis à température convenable par

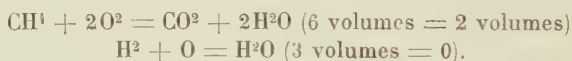
1. P. LEBEAU et A. DAMIENS. *C. R.*, t. CLVI, p. 144 (1913). *C. R.*, t. CLVI, p. 325 (1913).

de l'air liquide, de l'acétone tenant en dissolution de la neige carbonique, ou de l'éther de pétrole refroidi par des vapeurs d'air liquide. Le robinet de la cloche étant ouvert, le mélange gazeux pénètre dans l'appareil : on suit alors la marche du manomètre pour noter le moment où, une tension fixe s'étant établie, l'état d'équilibre est atteint. On extrait alors à la trompe à mercure. En plaçant le condenseur successivement à des températures différentes, on réalise une véritable distillation fractionnée.

On soumet tout d'abord le mélange à l'action de l'air liquide dans lequel se condensent l'éthane et ses homologues supérieurs ; le méthane est condensable lui aussi, mais il conserve toujours une tension de vapeur suffisante pour permettre son extraction à la trompe à mercure. Quant à l'hydrogène, il ne se condense pas.

On extraira donc, en soumettant le gaz à l'action de l'air liquide, tout l'hydrogène et le méthane ; on aura ainsi une première portion dont la composition pourra être déduite d'une analyse eudiométrique.

On sait en effet que le méthane et l'hydrogène brûlent suivant les équations suivantes :



La contraction pour le méthane est égale à deux fois le volume du gaz initial, à une fois et demie seulement pour l'hydrogène ; de plus le méthane donne son propre volume d'acide carbonique ; si l'on brûle un mélange de ces deux gaz, le volume d'acide carbonique obtenu égale le volume du méthane brûlé.

La partie condensable dans l'air liquide comporte l'éthane, le propane et l'isobutane.

L'expérience a montré que, en se plaçant à — 127° l'isobutane est entièrement retenu ; en plaçant un condenseur à cette température, on obtient deux portions contenant suivant la marche du fractionnement soit éthane-propane, propane-isobutane, soit éthane-propane, isobutane seul. Voici comment on réalise cette opération :

Sur un grand vase cylindrique de Dewar-d'Arsonval, de 60 millimètres de diamètre et 200 millimètres de profondeur, on place un bouchon de caoutchouc très souple traversé par un tube à essai de 23 millimètres de diamètre qui descend à 125 millimètres du fond du récipient. Le bouchon porte en outre des ouvertures pour

l'arrivée et le départ de l'air liquide. On place de l'éther de pétrole léger (Eb : 35°—50°) dans le tube à essai : on y fait plonger une pince thermoélectrique fer-constantan reliée à un galvanomètre sensible, et un agitateur métallique facile à manipuler extérieurement. Les températures sont aisément réglées par des arrivées successives d'air liquide.

La pince thermoélectrique est graduée à l'aide des points fixes suivants :

Point de fusion de la glace.....	0°
Point d'ébullition de CH ³ Cl.....	— 23°
— AzH ³	— 38°,5
Point de fusion de CHCl ³	— 70°
Mélange CO ² et acétone.....	— 78°
Point d'ébullition du méthane.....	— 164°
Point d'ébullition air liquide.....	— 192°

On obtient de cette façon des mélanges ne contenant que deux carbures déterminés. Leur combustion sera bien définie. Voici comment on l'interprète :



Contraction : 5 volumes, soit 2 fois et demi le volume du gaz initial.



Contraction : 6 volumes soit 3 fois le volume du gaz initial.

On pourra écrire que la contraction obtenue égale la somme des contractions dues à l'éthane et au propane ; soit X le premier et Y le second :

$$2,5\text{X} + 3\text{Y} = \text{contraction observée.}$$

De même pour l'acide carbonique :

$$2\text{X} + 3\text{Y} = \text{acide carbonique observé.}$$

Ces deux équations donnent X et Y dont la somme doit égaler le volume du gaz brûlé. Ce fait constitue une justification du résultat obtenu.

Technique générale de l'analyse. — Pour obtenir les produits gazeux résultant de l'action de l'eau sur les carbures des terres rares exempts d'air et secs, voici comment nous avons procédé :

Un large tube de 15 centimètres de hauteur et 4 de diamètre, porte par un rodage un bouchon de verre creux muni d'un tube de dégagement et d'un petit entonnoir à robinet qui doit servir à introduire l'eau ou le liquide d'attaque ; un petit

condenseur de verre relié par un tube de plomb à une trompe à mercure complète l'appareil. On place dans le tube un poids connu de carbure à étudier, on ferme avec soin les robinets et on fait le vide; on introduit alors un excès d'eau bouillie par le robinet. La réaction se produit, et lorsqu'elle est achevée, on recueille les gaz à l'aide de la trompe à mercure, en refroidissant le condenseur à -23° avec du chlorure du méthyle.

On sait que les carbures des terres rares donnent, outre les carbures gazeux, des produits liquides et solides. Les gaz obtenus de la façon que nous venons d'énoncer comprennent, outre les termes nettement gazeux à la température de l'expérience, une certaine proportion des produits liquides et peut-être même solides due à leur tension de vapeur dans le mélange à la température de -23° .

Le mélange gazeux obtenu est passé entièrement sur l'air liquide qui permet d'en séparer la partie non condensable.

Cette opération doit être faite au début de l'expérience, précaution qui permet l'étude de cette première portion alors qu'elle ne contient pas trace d'air; cette condition n'est pas remplie d'une façon certaine lorsque le gaz a subi plusieurs manipulations.

Dans la partie condensable, on dose les carbures acétyléniques par le réactif iodomercurique alcalin. Nous avons réalisé cette opération dans une cloche à robinet portant une boule de 100cc. environ. Cette cloche étant en relation avec un condenseur et une trompe à mercure, on fait le vide. L'absorption étant achevée, on ouvre le robinet : les gaz se détendent dans l'appareil et la solution iodomercurique pénètre dans la boule; on fait le vide en refroidissant le condenseur à -23° . On extrait ainsi les gaz dissous dans le réactif; cela évite des erreurs dues à la solubilité dans l'eau des carbures éthyléniques et saturés, solubilité impossible à définir puisqu'elle varie pour chaque gaz avec la composition du mélange.

Cette opération achevée, on peut faire pénétrer par la cloche dans la boule de l'acide sulfurique étendu en réglant ses proportions à l'aide du robinet, de façon à éviter un excès. Les carbures acétyléniques sont ainsi régénérés. On ne retrouve pas intégralement le volume absorbé, car ces gaz sont eux-mêmes susceptibles de se combiner à l'acide sulfurique dilué, d'autant plus facilement qu'ils sont plus lourds.

Les gaz non absorbés par la solution iodomercurique sont obtenus

nus secs, puisqu'ils ont traversé un condenseur à -23° . Ils comprennent les carbures éthyléniques et les saturés homologues du méthane. On les traite par l'acide sulfurique à 63° B : qui absorbe le propylène et ses homologues supérieurs, puis par le réactif sulfovanadique qui absorbe l'éthylène. Sur le résidu, on réalise le fractionnement dont nous venons de rappeler le principe.

Tous les volumes lus entre chaque opération doivent être ramenés à la température de 0° et à la pression de 760 m/m de mercure.

Au cours de notre travail, nous avons fait de nombreuses analyses, sur des produits différents, ou répétées sur un même produit. A propos de chaque carbure, nous exposerons en détail les opérations, de façon à justifier les résultats que nous donnons par des chiffres et par des combustions. Chaque produit étudié a été d'abord analysé, et chaque fois que nous étudierons un carbure nouveau, nous en donnerons la composition.

Tous les carbures étudiés ici sont des fontes nettement graphitiques, donc saturées de carbone, et offrant à l'examen métallographique l'aspect de produits bien définis.

GAZ DU CARBURE DE CÉRIUM

Le produit que nous avons tout d'abord étudié présentait la composition suivante :

Graphite libre.....	4,00 %	4,31
Carbone combiné.....	14,30	
Cérium.....	81,79	

Il a été préparé en chauffant en creuset de charbon, avec un courant de 690 ampères et 120 volts, un mélange fait de :

Charbon de sucre.....	24
Oxyde cérique.....	96

Le surface polie que nous en donnons montre des cristaux hexagonaux homogènes, brillants, entre lesquels se trouvent des lamelles noires de graphite. Celui-ci tend sous l'action du polissage à s'étaler sur la préparation.

Ce produit abandonné à l'air se transforme en une poudre brune, en dégagant des gaz dont l'odeur alliagée très vive rappelle celle

des carbures acétyléniques ; traité par l'eau, à l'abri de l'oxygène, il est vivement attaqué : il se forme un oxyde hydraté blanc et un mélange d'hydrocarbures gazeux complexe. Par les acides, on obtient, outre un gaz, une solution du sel cérique correspondant à l'acide employé. Ces réactions sont extrêmement vives : elles dégagent des quantités de chaleur importantes, et, la température s'élevant constamment, la décomposition s'accélère de plus en plus ; elle peut même être très brutale.

Le carbure, jaune d'or, sur une surface récemment polie prend très rapidement par exposition à l'air une teinte noirâtre due à la formation d'une couche superficielle d'oxyde.

Action de l'eau. — Nous avons décomposé de la manière que nous avons indiquée un poids de carbure de 2 gr. 3712. Nous avons obtenu un volume gazeux total de 286 cc. 94.

Ce gaz passé directement sur l'air liquide a donné une partie non condensable de 38 cc. 46. En voici la combustion :

	Théorie pour H	
Gaz initial.....	4 ^{cm} 3,80	
Contraction.....	2,71	2 ^{cm} 3,70
Acide carbonique.....	Néant	

Ce gaz ne renferme pas de trace de méthane.

La partie non condensable a subi les opérations suivantes :

Volume initial.....	251 ^{cm} 3,34	
Après action de l'iodomercure (vide sur la solution).....	56,33	
Soit acétyléniques.....		195 ^{cm} 3,01
Après action de SO ⁴ H ² à 63° B.....	49,00	
Soit propylène et homologues.....		7,33
Après action de l'acide sulfovanadique.....	34,96	
Soit éthylène.....		17,04

Ce résidu, constitué par les carbures saturés, a été passé de nouveau sur l'air liquide : il s'y est totalement condensé, sauf une trace d'air qui a été caractérisée comme gaz non combustible.

Le produit condensé a été soumis au fractionnement à — 127° qui a permis de le séparer en deux parties, dont voici l'étude :

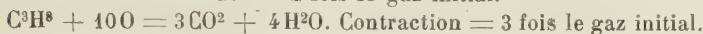
1^{re} portion. — Volume 26 cc. 82.

Combustion.

Volume initial.....	4 ^{cm} 3,17
Contraction.....	2,97
Acide carbonique.....	2,41

Cette portion comprenant un mélange d'éthane et de propane, nous rappelons une fois pour toutes comment on l'interprète :

Les deux gaz brûlent individuellement selon les formules suivantes :



Donc on peut écrire, en appelant X le volume d'éthane contenu dans le mélange et Y le volume de propane :

$$2,5X + 3Y = \text{la contraction observée}$$

$$2X + 3Y = \text{l'acide carbonique observé.}$$

On voit, en soustrayant la seconde équation de la première que :

$$0,5X \text{ égale la contraction moins l'acide carbonique.}$$

En appliquant au cas présent,

$$2,5X + 3Y = 2\text{cm}^3,97$$

$$2X + 3Y = 2,41$$

$$0,5X = 0,56$$

$$X = 1,12.$$

En transportant cette égalité dans une des deux équations, la seconde par exemple, on voit que :

$$3Y = 2\text{cm}^3,41 - 2\text{cm}^3,24$$

$$= 0,17$$

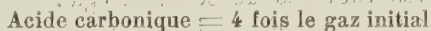
$$Y = 0,06.$$

La somme (X + Y) donne ici 1 cc. 12 + 0 cc. 06 = 1 cc. 18 au lieu 1 cc. 17. La combustion peut être considérée comme excellente.

Les proportions relatives ainsi trouvées donnent pour l'ensemble du mélange :

Ethane	25cm ³ ,45
Propane	1,37

2^e portion. — (Propane-Isobutane). — La combustion du butane donne :



1. Ce raisonnement ne sera pas répété dans chaque analyse. Les calculs sont toujours conduits de cette même façon.

On aura de même que précédemment, pour un mélange de propane (X) et de butane (Y) :

$$3X + 4Y = \text{acide carbonique observé}$$

$$3X + 3,5Y = \text{contraction observée.}$$

La soustraction donne :

$$0,5Y = \text{l'acide carbonique moins la contraction.}$$

Le volume total obtenu a été : 2 cc. 28. La combustion a donné :

Volume initial.....	0 ^{cm} 3,60
Contraction.....	1,96
Acide carbonique.....	2,14

Donc,

$$\begin{aligned} 3X + 4Y &= 2^{\text{cm}^3},14 \\ 3X + 3,5Y &= 1,96. \end{aligned} \quad (1)$$

On voit que :

$$\begin{aligned} 0,5Y &= 0^{\text{cm}^3},18 \\ Y &= 0,36. \end{aligned}$$

En portant cette égalité dans les équations (1), on trouve :

$$\begin{aligned} 3X &= 2^{\text{cm}^3},14 - 1^{\text{cm}^3},44 = 0^{\text{cm}^3},70 \\ X &= 0,23. \end{aligned}$$

La somme (X + Y) donne 0 cc. 36 + 0 cc. 23 = 0 cc. 59 au lieu de 0 cc. 60.

La composition totale est donc :

Propane.....	1 ^{cm} 3,39
Butane.....	0,89

Si l'on rassemble les données des deux parties de ce fractionnement on trouve :

	Ethane	Propane	Butane
1 ^{re} partie.....	25 ^{cm} 3,45	1 ^{cm} 3,37	»
2 ^e partie.....	»	1,39	0,89
	25 ^{cm} 3,45	2 ^{cm} 3,76	0 ^{cm} 3,89

La somme des volumes de ces trois gaz égale 29 cc. 10 ; le volume observé à la suite du traitement par le réactif sulfovandique était de 31 cc. 96. Il y a donc eu une perte. Celle-ci provient du fait que les carbures saturés gazeux renferment une certaine

proportion de vapeurs de carbures liquides. Or, quand les gaz ont été extraits, cette tension de vapeur ne peut plus être tirée. Elle reste dans l'appareil. La perte observée représente le volume qu'elle occupait dans le mélange initial à la température de l'expérience. Nous n'en tiendrons pas compte.

Nous définissons d'ailleurs le volume gazeux initial, la partie non condensable à -23° . Pour faciliter les calculs, nous ne tenons pas compte du volume occupé par la tension de vapeur des carbures saturés liquides.

Il résulte de l'analyse que nous venons de détailler la composition suivante pour le gaz total de cette expérience :

Volume total obtenu.....	286 ^{cm} 3,94	
Gaz par gramme.....	121,01	
Hydrogène.....	38 ^{cm} 3,46	soit 13 ^{cm} 3,40 %
Carbures acétyléniques.....	195,01	68,00
Propylène et homologues.....	7,33	2,55
Ethylène.....	17,04	5,91
Ethane.....	25,45	8,87
Propane.....	2,76	0,96
Butane... ..	0,89	0,31
	286 ^{cm} 3,94	100 ^{cm} 3,00

2^e expérience. Même carbure par l'eau :

Poids du carbure.....	18 ^g ,8795
Gaz total obtenu.....	208 ^{cm} 3,55
Gaz par gramme.....	110,95

1. — Partie non condensable dans l'air liquide : $V = 24 \text{ cm}^3$ 07.

Combustion :

Volume initial.....	1 ^{cm} 3,42
Contraction.....	2,07
Acide carbonique.....	Néant

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait : 2 cm^3 13.

2. — Partie condensable dans l'air liquide, non condensable à -23° : $V = 184 \text{ cm}^3$ 83

Après action de l'iodomercurate.....	40 ^{cm} 3,99	
Soit acétyléniques.....		143, ^{cm} 384
Après action de SO_2H_2 à 63° B.....	36,47	
Soit propylène et homologues.....		4,52
Après action de l'acide sulfovanadique.....	23,49	
Soit éthylène.....		12,98

Fractionnement des carbures saturés :

I. — (Ethane-Propane), $22\text{ cm}^3\text{ 53}$.

Combustion :

Volume initial.....	$1\text{ cm}^3,45$
Contraction.....	$3,72$
Acide carbonique.....	$3,09$

On tire par le calcul fait plus haut :

$$\begin{aligned} X &= 1\text{ cm}^3,26 \\ Y &= 0\text{ cm}^3,20; \quad X + Y = 1\text{ cm}^3,46. \end{aligned}$$

Cela donne pour l'ensemble :

Ethane.....	$19\text{ cm}^3,44$
Propane.....	$3,09$
	$22\text{ cm}^3,53$

II. — (Propane-Butane), $V = 0\text{ cm}^3\text{ 61}$,

Combustion :

Volume initial.....	$0\text{ cm}^3,49$
Contraction.....	$1,73$
Acide carbonique.....	$1,95$

Le calcul montre qu'on se trouve ici en présence de butane pur, exempt de propane. En effet la contraction théorique pour cette hypothèse est $1\text{ cm}^3\text{ 72}$; l'acide carbonique $1\text{ cm}^3\text{ 95}$.

En résumé, l'ensemble de l'analyse donne les résultats suivants :

Volume total obtenu.....	$208\text{ cm}^3,55$	
Gaz par gramme.....	$110,95$	
Hydrogène.....	$24\text{ cm}^3,07$	soit $11\text{ cm}^3,54\%$
Carbures acétyléniques.....	$143,84$	$68,96$
Propylène et homologues.....	$4,52$	$2,17$
Ethylène.....	$12,98$	$6,23$
Ethane.....	$19,44$	$9,32$
Propane.....	$3,09$	$1,49$
Butane.....	$0,61$	$0,29$
	$208\text{ cm}^3,55$	$100\text{ cm}^3,00$

3^e expérience. — Le même produit est traité par l'eau, une troisième fois :

Poids de carbure.....	$0^{\text{gr}},9889$
Volume gazeux obtenu.....	$120\text{ cm}^3,78$

1. — Partie non condensable dans l'air liquide : $V = 15\text{ cm}^3\text{ 75}$.

Combustion :

Volume initial.....	1 cm ³ ,60	
Contraction.....	2,36	Théorie pour H ₂ 2 cm ³ ,40
Acide carbonique.....	Néant.	

2. — Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à — 23°. V = 105 cm³ 11.

Après action de l'iodomercure.....	24 cm ³ ,30	
Carbures acétyléniques.....		80 cm ³ ,81
Après action de l'acide sulfovanadique.....	12,97	
Carbures éthyliques.....		11,33

Le fractionnement des carbures saturés a donné les résultats suivants :

Ethane.....	} 12 cm ³ ,52
Propane.....	
Butane.....	
	0,37

Les carbures acétyléniques ont été régénérés de la solution iodomercurique par l'action de l'acide sulfurique dilué. Les gaz ainsi obtenus, débarrassés par la potasse de l'acide carbonique qu'ils pouvaient contenir, le vide étant fait sur la solution alcaline, leur volume était de 65 cm³ 75.

On voit que la régénération n'est pas intégrale ; nous avons étudié le produit gazeux ainsi obtenu en le fractionnant à l'aide d'éther de pétrole refroidi par de l'air liquide. Le mélange ayant à — 130° une tension de quelques millimètres, nous avons extrait à cette température jusqu'au vide. En laissant le condenseur reprendre la température du laboratoire, nous avons recueilli une seconde portion que nous avons étudiée, indépendamment de la première.

Première portion : V = 46 cm³ 08.

Combustion :

Gaz initial.....	1 cm ³ ,33
Contraction.....	2,06
Acide carbonique.....	2,67

La théorie pour de l'acétylène pur indique comme contraction 1 cm³ 99, comme acide carbonique 2 cm³ 67.

Seconde portion : $V = 14 \text{ cm}^3 16$.

Combustion :

Gaz initial.....	1 cm ³ ,53
Contraction.....	2,45
Acide carbonique.....	3,34

Si l'on interprète ces résultats comme ceux de la combustion d'un mélange d'acétylène et d'allylène, on aura pour la contraction :

$$1,5X + 2Y = 2 \text{ cm}^3,45$$

pour l'acide carbonique :

$$2X + 3Y = 3 \text{ cm}^3,34$$

on tire de ces deux équations :

$$X = 1 \text{ cm}^3,34 ; Y = 0 \text{ cm}^3,23$$

la somme $(X + Y)$ donne $1 \text{ cm}^3 57$.

Ce résultat montre par une combustion la présence de l'allylène.

On sait que les carbures acétyléniques supérieurs à l'allylène sont liquides à la température ordinaire. La tension de vapeur des premiers termes, butine, pentine et même hexine est assez forte dans ces conditions. Or, ces produits se combinent facilement à l'acide sulfurique même dilué. On peut donc voir une preuve de leur présence dans le gaz initial, dans ce fait que le volume des acétyléniques régénérés est notablement inférieur, dans le cas présent de 18,63 % au volume absorbé par le réactif iodomercurique.

En résumé, pour cette expérience, la composition des gaz obtenus est la suivante :

Poids de carbure.....	0gr,9889	
Volume gazeux par gramme.....	122 cm ³ ,10	
Hydrogène.....	15 cm ³ ,75	soit 13 cm ³ ,04 %
Carbures acétyléniques.....	80,81	66,91
— éthyléniques.....	11,33	9,38
Ethane.....	12,52	10,36
Propane.....		
Butane.....	0,37	0,31
	120 cm ³ ,78	100 cm ³ ,00

Action de l'acide chlorhydrique. — On a employé pour réaliser cette action, de l'acide chlorhydrique au cinquième.

Poids de carbure décomposé.....	1 gr,1756
Volume gazeux obtenu.....	146 cm ³ ,48

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : $V = 21 \text{ cm}^3 45$.
Combustion :

Gaz initial.....	1 cm ³ ,69
Contraction.....	2,55
Acide carbonique	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait $2 \text{ cm}^3 54$.

II. — Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à -23° : $V = 125 \text{ cm}^3 29$,

Après action de l'iodomercurate.....	24 cm ³ ,87
Carbures acétyléniques.....	100 cm ³ ,42
Après action de SO_4H_2 à 63° B.	22,37
Propylène et homologues.....	2,50
Après action de l'acide sulfovanadique.....	14,14
Ethylène.....	8,23

Le fractionnement des carbures saturés a donné les résultats suivants :

1^{re} portion : $V = 13 \text{ cm}^3 41$.

Combustion :

Gaz initial.....	1 cm ³ ,48
Contraction.....	3,05
Acide carbonique.....	2,52

On tire de ces données les résultats suivants :

$$X = 1 \text{ cm}^3,06; \quad Y = 0 \text{ cm}^3,13 \\ (X + Y = 1,19).$$

L'ensemble du gaz est donc composé de :

Ethane.....	11 cm,94
Propane.....	1,47

2^e portion : $V = 0 \text{ cm}^3 47$.

Combustion :

Gaz initial.....	0 cm ³ ,51
Contraction.....	1,79
Acide carbonique.....	2,04

Ces chiffres concordent avec la combustion d'isobutane pur. La théorie prévoit en effet :

Contraction.....	1 cm ³ ,79
Acide carbonique.....	2,04

Voici les résultats d'ensemble de cette analyse :

Poids de carbure.....	1 gr.1756	
Volume gazeux par gramme.....	124 cm ³ ,60	
Hydrogène.....	21 cm ³ ,45	soit 14 cm ³ ,64 %
Carbures acétyléniques.....	100,42	68,56
Propylène.....	2,50	1,71
Ethylène.....	8,23	5,62
Ethane.....	11,94	8,15
Propane.....	1,47	1,10
Butane.....	0,47	0,32
	146 cm ³ ,48	100 cm ³ ,00

Action du chlorure ferrique. — Le même produit a ensuite été attaqué par une solution de chlorure ferrique additionnée d'acide chlorhydrique, préparée selon les proportions suivantes :

Acide chlorhydrique pur.....	1 partie
Solution de chlorure ferrique.....	2 »
Eau distillée.....	3 »

Voici le résultat obtenu :

Poids de carbure décomposé.....	0 gr.7605
Volume gazeux obtenu.....	80 cm ³ ,02

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 1 cm³,93.

Combustion :

Volume initial.....	1,52
Contraction.....	2,30
Acide carbonique.....	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait 2,28.

II. — Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à — 23° : 78,50.

Après action de l'iodomercure.....	3,00	
Carbures acétyléniques.....		75,50
Après action de l'acide sulfurique à 63° B.....	2,70	
Propylène et homologues.....		0,30
Après action de l'acide sulfovanadique.....	1,25	
Ethylène.....		1,45

Résumé de cette analyse :

Volume gazeux par gramme.....	103,20	
Hydrogène.....	1,52	soit 1,88 %
Carbures acétyléniques.....	75,50	94,38
Propylène et homologues.....	0,30	0,37
Ethylène.....	1,45	1,82
Carbures saturés.....	1,25	1,55
	80,02	100,00

Les carbures acétyléniques ont été régénérés. Le volume obtenu a été de 59^{cm}³,80, soit une perte de 15,70.

Combustion :

Volume initial.....	1,03
Contraction.....	1,58
Acide carbonique.....	2,08

La théorie pour de l'acétylène pur donne une contraction de 1^{cm}³,54, et 2^{cm}³,06 d'acide carbonique.

Le résultat de cette analyse permet de noter un fait extrêmement curieux : une partie du gaz a échappé à l'action du chlorure ferrique et il a pu se dégager dans ce milieu oxydant même de l'hydrogène. Nous avons pensé qu'en modérant la vitesse de la réaction, on pourrait peut-être obtenir des carbures acétyléniques purs. Nous avons dans ce but maintenu le liquide d'attaque à une température voisine de 0° en plaçant le récipient où se faisait la réaction dans une atmosphère de chlorure de méthyle bouillant.

En attaquant de cette façon à deux reprises différentes du carbure de cérium, nous avons obtenu un gaz complètement absorbable par l'iodomercurate de potassium alcalin.

Poids de carbure attaqué.....	0 ^{gr} ,4213	0 ^{gr} ,4324
Volume gazeux obtenu.....	17 ^{cm} ³ ,38	17 ^{cm} ³ ,50
Soit par gramme de carbure.....	41,25	40,47

Voici la combustion de ce gaz :

Théorie pour C²H².

Volume initial.....	1,58	
Contraction.....	2,45	2,37
Acide carbonique.....	3,24	3,16

Cette combustion montre nettement la présence des homologues supérieurs de l'acétylène.

On voit que le volume dégagé par gramme de carbure a considérablement baissé; cela tient probablement à la destruction d'une partie des carbures acétyléniques par le milieu très oxydant.

GAZ DU CARBURE DE LANTHANE

Le premier produit étudié présentait la composition suivante :

Graphite.....	2,73
Carbone combiné	14,37
Lanthane.....	82,77

Il avait été obtenu en chauffant 7 minutes sous 650 ampères et 120 volts un mélange fait d'oxyde (97,8) et de charbon de sucre (25,2).

Les échantillons de carbure de lanthane que nous avons préparés présentaient un aspect très comparable à celui du carbure de cérium; la masse très graphitique est souvent trop friable pour qu'il soit possible de la polir. La décomposition par l'eau est aussi presque instantanée, moins brutale toutefois que dans le cas précédent. Nous n'avons pu obtenir de carbure de lanthane renfermant moins de 2,5 % de graphite.

Première expérience — Un poids de 2 gr. 0705 a été attaqué par l'eau.

Voici le résultat de l'analyse des gaz obtenus :

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 23 cm³, 77.

Combustion :

Volume initial	1 cm ³ , 64
Contraction.....	2,46
Acide carbonique.....	Néant

La combustion théorique pour l'hydrogène pur serait 2 cm³, 46.

II. — Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à — 23° : 213 cm³, 81.

Après action de l'iodomercurate	54 cm ³ , 45	
Carbures acétyléniques.....		159 cm ³ , 36
Après action de SO ³ H ² à 63° B.....	49,76	
Propylène et homologues.....		4,69
Après action de l'acide sulfovanadique.....	33,77	
Ethylène.....		15,99

Le fractionnement des carbures saturés donne :

I. — Partie non condensable à -127° : $32 \text{ cm}^3, 85$.

Combustion :

Gaz initial.....	$1 \text{ cm}^3, 72$
Contraction.....	$4, 44$
Acide carbonique.....	$3, 66$

Le calcul donne pour le gaz total la composition suivante :

Ethane.....	$29 \text{ cm}^3, 62$
Propane.....	$3, 23$

II. — Partie condensable à -127° : $0 \text{ cm}^3, 55$.

Combustion :

Gaz initial.....	$0 \text{ cm}^3, 59$
Contraction.....	$2, 07$
Acide carbonique.....	$2, 36$

La contraction théorique pour de l'isobutane pur serait : $2 \text{ cm}^3, 065$, l'acide carbonique, $2 \text{ cm}^3, 36$.

L'ensemble de l'analyse donne le résultat suivant :

Quantité de carbure.....	$2^{\text{gr}}, 0705$	
Volume gazeux par gramme.....	$114 \text{ cm}^3, 55$	
Hydrogène.....	$23 \text{ cm}^3, 77$	soit $10 \text{ cm}^3, 02 \%$
Carbures acétyléniques.....	$159, 36$	$67, 19$
Propylène et homologues.....	$4, 69$	$1, 98$
Ethylène.....	$15, 99$	$6, 74$
Ethane.....	$29, 62$	$12, 48$
Propane.....	$3, 23$	$1, 36$
Butane.....	$0, 53$	$0, 23$
	$237 \text{ cm}^3, 19$	$100 \text{ cm}^3, 00$

2^e expérience. — Un autre produit a été étudié, présentant la composition suivante :

Graphite.....	$3, 02$
Carbone combiné.....	$14, 29$
Lanthane.....	$82, 35$
Poids de carbure attaqué.....	$0^{\text{gr}}, 8267$
Volume gazeux obtenu.....	$97 \text{ cm}^3, 47$

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : $11 \text{ cm}^3, 42$.

Combustion :

Volume initial.....	$1 \text{ cm}^3, 51$
Contraction.....	$2, 27$
Acide carbonique.....	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur est 2 cm^3 , 27.

II. — Partie condensable dans l'air liquide : 86 cm^3 , 34.

Après action de l'iodomercurate.....	22 cm^3 , 45	
Carbures acétyléniques.....		63 cm^3 , 89
Après action de l'acide sulfovanadique.	$12,80$	
Carbures éthyléniques.....		$9,65$

Le fractionnement des carbures saturés a donné ;

I. — Partie non condensable à -127° : 12 cm^3 , 18.

Combustion :

Volume initial.....	1 cm^3 , 68
Contraction.....	$4,31$
Acide carbonique.....	$3,59$

Le calcul donne :

$$X = 1\text{ cm}^3, 44$$

$$Y = 0,24; \quad X + Y = 1\text{ cm}^3, 68.$$

II. — Partie condensable à -127° : 0 cm^3 , 33.

Combustion :

Volume initial.....	0 cm^3 , 35
Contraction.....	$1,27$
Acide carbonique.....	$1,38$

La contraction théorique pour de l'isobutane pur serait : 1 cm^3 , 23, l'acide carbonique 1 cm^3 , 40.

Voici les résultats d'ensemble :

Poids de carbure.....	$0,87$, 8267	
Volume gazeux par gramme.....	119 cm^3 , 34	
Hydrogène.....	11 cm^3 , 42	soit 11 cm^3 , 71 %
Carbures acétyléniques.....	$63,89$	$65,55$
Propylène et homologues.....	$9,65$	$9,91$
Ethylène.....	$10,44$	$10,71$
Ethane.....	$1,74$	$1,78$
Propane.....	$0,33$	$0,34$
Butane.....	97 cm^3 , 47	100 cm^3 , 00

GAZ DU CARBURE DE NÉODYME

La composition du carbure étudié était la suivante :

Graphite.....	2 cm^3 , 23	$2,10$
Carbone combiné.....	$12,91$	$13,11$
Néodyme.....	$84,37$	$84,26$

Il a été préparé en chauffant 4 minutes sous 900 ampères et 50 volts le mélange suivant :

Oxyde de néodyme.....	250
Charbon de sucre.....	26

Le carbure de néodyme obtenu est franchement blond ; il se présente dans les surfaces polies sous forme de cristallites blancs, très brillants, parfaitement homogènes ; parmi ceux-ci on observe le graphite toujours un peu étalé.

La décomposition par l'eau est relativement lente. Les expériences suivantes ont duré 48 heures.

Première expérience.

Poids de carbure décomposé.....	1 ^{gr} ,5443
Volume gazeux obtenu.....	156 ^{cm} 3,79

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 19 ^{cm}3, 97.

Combustion :

Volume initial.....	1 ^{cm} 3,08
Contraction.....	1,62
Acide carbonique.....	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait : 1 ^{cm}3, 62.

II. — Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à — 23° : 138 ^{cm}3, 50.

Après action de l'iodomercurate.....	31 ^{cm} 3,17	
Carbures acétyléniques.....		107 ^{cm} 3,33
Après action de SO ⁴ H ² à 63° B.....	29,13	
Propylène et homologues.....		2,04
Après action de l'acide sulfovanadique.....	17,09	
Ethylène.....		12,04

Fractionnement des carbures saturés :

Première portion, non condensable à — 127° : 15 ^{cm}3, 24.

Combustion :

Volume initial.....	0 ^{cm} 3,71
Contraction.....	1,83
Acide carbonique.....	1,52

Le calcul donne :

$$X = 0^{\text{cm}^3},62$$

$$Y = 0,09; \quad X + Y = 0^{\text{cm}^3},71$$

Ce résultat rapporté à l'ensemble montre que sa composition est la suivante :

Ethane.....	13,31
Propane.....	1,93

Deuxième portion condensable à -127° : 1 cm³, 66.

Combustion :

Volume initial.....	0cm ³ ,
Contraction.....	1,07
Acide carbonique.....	1,1

Le calcul donne :

$$X = 0,19$$

$$Y = 0,14; \quad X + Y = 0,33$$

Le résultat d'ensemble de cette analyse est le suivant :

Poids de carbure.....	1gr,3443	
Volume gazeux par gramme.....	102,50	
Hydrogène.....	19cm ³ ,97	soit 12cm ³ ,61 %
Carbures acétyléniques.....	107,33	67,82
Propylène et homologues.....	2,04	1,28
Ethylène.....	12,04	7,61
Ethane.....	13,31	8,41
Propane.....	2,84	1,79
Butane.....	0,75	0,48
	158cm ³ ,28	100cm ³ ,00

Deuxième expérience.

Poids de carbure décomposé.....	1gr,3082
Volume gazeux obtenu.....	137cm ³ ,57

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 18 cm³, 35.

Combustion :

Volume initial.....	1cm ³ ,43
Contraction.....	2,10
Acide carbonique.....	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait : 2 cm³, 15.

II. — Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à -23° : 120cm³, 07.

Après action de l'iodomercurate.....	24 ^{cm} 3,19	
Carbures acétyléniques		95 ^{cm} 3,88
Après action de SO ³ H ² à 63° B.....	22,17	
Propylène et homologues.....		2,02
Après action de l'acide sulfovanadique.	11,70	
Ethylène		10,47

Fractionnement des carbures saturés :

Première portion, non condensable à— 23° : 10 cm³, 14.

Ce gaz a été renversé et n'a pu être comburé.

Deuxième portion, condensable à — 23° : 0 cm³, 71.

Combustion :

Volume initial..	0 ^{cm} 3,75
Contraction	2,64
Acide carbonique.....	3,00

La contraction théorique pour de l'isobutane pur serait 2 cm³, 63, et l'acide carbonique 3 cm³, 00.

Le résultat d'ensemble de cette analyse est le suivant :

Poids de carbure.....	187,3082	
Volume gazeux par gramme.....	105,16	
Hydrogène.....	18 ^{cm} 3,35	soit 13 ^{cm} 3,34 %
Carbures acétyléniques.....	95,88	69,69
Propylène.....	2,02	1,47
Ethylène.....	10,47	7,61
Ethane.....	10,14	7,37
Propane.....		
Butane.....	0,71	0,52
	137 ^{cm} 3,57	100 ^{cm} 3,00

GAZ DU CARBURE DE PRASÉODYME

La composition du carbure étudié était la suivante :

Graphite.....	1,61	1,85
Carbone combiné.....	12,97	13,22
Praséodyme.....	86,53	85,93

Il a été préparé en chauffant 4 minutes sous 900 ampères et 50 volts le mélange suivant :

Oxyde de praséodyme.....	250
Charbon de sucre.....	32

Ce produit est jaune d'or, comme le précédent : il est fait lui aussi de cristallites brillants et homogènes auprès desquels on observe quelques cristaux de graphite. La décomposition par l'eau est moins rapide que pour le néodyme. Les expériences suivantes ont duré 48 heures.

Première expérience.

Poids de carbure décomposé.....	1 ^{gr} 4413
Volume gazeux total obtenu.....	120 ^{cm} 3,40

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 8 ^{cm}3, 18.

Combustion :

Volume initial.....	1 ^{cm} 3,57
Contraction.....	2,36
Acide carbonique.....	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait 2 ^{cm}3, 35.

II. — Partie condensable dans l'air liquide et non condensable à — 23° : 112 ^{cm}3, 80.

Après action de l'iodomercure.....	25 ^{cm} 3,92	
Carbures acétyléniques.....		86 ^{cm} 3,88
Après action de SO ⁴ H ² à 63° B.....	24,45	
Propylène et homologues.....		1,47
Après action de l'acide sulfovanadique.....	14,60	
Ethylène.....		9,85

Fractionnement des carbures saturés :

1° Première portion, non condensable à — 127° : 13 ^{cm}3, 56.

Combustion :

Volume initial.....	1 ^{cm} 3,51
Contraction.....	3,86
Acide carbonique.....	3,14

Le calcul donne :

$$\begin{aligned} X &= 1^{\text{cm}^3},44 \\ Y &= 0,08; \quad X + Y = 1^{\text{cm}^3},52. \end{aligned}$$

Ce résultat rapporté à l'ensemble montre que sa composition est la suivante :

Ethane.....	12 ^{cm} 3,85
Propane.....	0,71

2° Deuxième portion, condensable à -127° : $0\text{cm}^3,46$.

Combustion :

Volume initial.....	$0\text{cm}^3,49$
Contraction.....	$1,64$
Acide carbonique.....	$1,78$

Le calcul donne :

$$\begin{aligned} X &= 0\text{cm}^3,22 \\ Y &= 0,28 ; \quad X + Y = 0\text{cm}^3,50. \end{aligned}$$

L'ensemble du gaz présente donc la composition suivante :

Poids de carbure	$1^{\text{er}},4413$	
Volume gazeux par gramme.....	$83\text{cm}^3,50$	
Hydrogène.....	$8\text{cm}^3,18$	soit $6\text{cm}^3,79 \%$
Carbures acétyléniques.....	$86,88$	$72,16$
Propylène et homologues.....	$1,47$	$1,22$
Ethylène.....	$9,85$	$8,18$
Ethane.....	$12,85$	$10,68$
Propane.....	$0,91$	$0,75$
Butane.....	$0,26$	$0,22$
	$120\text{cm}^3,40$	$100\text{cm}^3,00$

Deuxième expérience.

Poids de carbure décomposé.....	$1^{\text{er}},4014$
Volume gazeux total.....	$134\text{cm}^3,57$

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : $6\text{cm}^3,40$.

Combustion :

Volume initial.....	$1\text{cm}^3,56$
Contraction.....	$2,33$
Acide carbonique.....	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait : $2\text{cm}^3,34$.

II. — Partie condensable dans l'air liquide : $128\text{cm}^3,75$.

Après action de l'iodomercurate.....	$33\text{cm}^3,89$	
Carbures acétyléniques.....		$94\text{cm}^3,86$
Après action de SO^{H}_2 à 63° B.....	$29,23$	
Propylène et homologues.....		$4,66$
Après action de l'acide sulfovanadique.....	$20,43$	
Ethylène.....		$8,80$

Fractionnement des carbures saturés :

1° Première portion, non condensable à -127° : $19\text{cm}^3,11$.

Combustion :

Volume initial.....	1 ^{cm3} ,86
Contraction.....	4,71
Acide carbonique.....	3,87

Le calcul donne :

$$X = 1^{\text{cm}^3},68 ;$$

$$Y = 0,17 ; \quad X + Y = 1^{\text{cm}^3},85.$$

En rapportant ce résultat à l'ensemble, on trouve :

Ethane.....	17 ^{cm3} ,35
Propane.....	1,76

2° Deuxième portion, condensable à — 127° : 0 ^{cm3}, 74.

Combustion :

Volume initial.....	0 ^{cm3} ,55
Contraction.....	1,92
Acide carbonique.....	2,20

Ces chiffres concordent exactement avec ce que prévoit la théorie pour la combustion d'isobutane pur.

L'ensemble du gaz présente donc la composition suivante :

Poids de carbure décomposé.....	1 ^{gr} ,4014	
Volume gazeux par gramme.....	95 ^{cm3} ,90	
Hydrogène.....	6 ^{cm3} ,40	soit 4 ^{cm3} ,76 %
Carbures acétyléniques.....	94,86	70,51
Propylène et homologues.....	4,66	3,44
Ethylène.....	8,80	6,54
Ethane.....	17,35	12,89
Propane.....	1,76	1,31
Butane.....	0,74	0,55
	134 ^{cm3} ,57	100 ^{cm3} ,00

GAZ DU CARBURE DE SAMARIUM

Le produit étudié présentait la composition suivante :

Graphite.....	0,49
Carbone combiné.....	13,39
Samarium.....	85,69

Il avait été obtenu en chauffant 4 minutes sous 900 ampères et 50 volts un mélange fait de :

Oxyde de samarium.....	20
Charbon de sucre.....	200

Il formait une masse dorée, s'altérant assez lentement à l'air, si on la conservait en gros fragments. La surface polie présentait des cristallites brillants, homogènes et des cristaux de graphite.

La décomposition par l'eau est très lente (3 jours).

Première expérience.

Poids de carbure décomposé.....	28 ^r ,4602
Volume gazeux total obtenu.....	152 ^{cm} 3,14

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 7 ^{cm}3, 72.

Combustion :

Volume initial.....	1 ^{cm} 3,46
Contraction.....	1,74
Acide carbonique.....	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène est 1 ^{cm}3, 74.

II. — Partie condensable dans l'air liquide et non condensable

à — 23° : 144^{cm}3, 80.

Après action de l'iodomercurate.....	36 ^{cm} 3,60	
Carbures acétyléniques.....		108 ^{cm} 3,20
Après action de SO ³ H ² à 63° B.....	33,08	
Propylène et homologues.....		3,52
Après action de l'acide sulfovanadique.....	21,04	
Ethylène.....		12,04

Fractionnement des carbures saturés :

1° Première portion, non condensable à — 127° : 20 ^{cm}3, 51.

Combustion :

Volume initial.....	0 ^{cm} 3,65
Contraction.....	1,65
Acide carbonique.....	1,34

Le calcul donne :

$$X = 0^{\text{cm}^3},62$$

$$Y = 0,03 \quad X + Y = 0^{\text{cm}^3},65$$

Ce résultat rapporté à l'ensemble montre que la composition est la suivante :

Ethane.....	18cm ³ ,56
Propane.....	1,95

2° Deuxième portion, condensable à — 127° : 0 cm³, 15.

Combustion :

Volume initial.....	0cm ³ ,46
Contraction.....	0,55
Acide carbonique.....	0,62

Théoriquement, pour de l'isobutane pur, la combustion doit être 0 cm³, 55, et l'acide carbonique 0 cm³, 64.

Voici le résultat d'ensemble de cette analyse :

Volume gazeux par gramme.....	70cm ³ ,43	
Hydrogène.....	7cm ³ ,72	soit 5cm ³ ,07 %
Carbures acétyléniques.....	108,20	71,12
Propylène et homologues.....	3,52	2,32
Ethylène.....	12,04	7,92
Ethane.....	18,56	12,19
Propane.....	1,95	1,28
Butane.....	0,15	0,10
	152cm ³ ,14	100cm ³ ,00

Deuxième expérience.

Poids de carbure décomposé.....	4gr,2567
Volume gazeux total obtenu.....	88cm ³ ,18

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 4 cm³, 36.

Combustion :

Volume initial.....	4cm ³ ,84
Contraction.....	2,75
Acide carbonique.....	Néant.

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur serait : 2 cm³, 76.

II. — Partie condensable dans l'air liquide, et non condensable à — 23° : 84 cm³, 62.

Après action de l'iodomercurate.....	20cm ³ ,70	
Carbures acétyléniques.....		63cm ³ ,92
Après action de SO ⁴ H ² à 63° B.....	18,55	
Propylène et homologues.....		2,15
Après action de l'acide sulfovanadique.....	11,24	
Ethylène.....		7,31

Fractionnement des carbures saturés :

1° Première portion non condensable à -127° : 10 cm^3 , 35.

Combustion :

Volume initial	1 cm^3 , 47
Contraction	3,71
Acide carbonique	3,05

Le calcul donne :

$$\begin{aligned} X &= 1\text{ cm}^3, 32 \\ Y &= 0,14 \quad X + Y = 1\text{ cm}^3, 46 \end{aligned}$$

Ce résultat donne pour la composition de l'ensemble :

Ethane	9 cm^3 , 36
Propane	0,99

2° Deuxième portion condensable à -127° : 0 cm^3 , 09.

Combustion :

Volume initial	0,09
Contraction	0,31
Acide carbonique	0,36

Ces chiffres concordent avec les chiffres théoriques pour la combustion de l'isobutane pur :

L'ensemble du gaz présente la composition suivante :

Poids de carbure décomposé	1 gr , 2567	
Volume gazeux par gramme	70 cm^3 , 17	
Hydrogène	4 cm^3 , 36	soit 4 cm^3 , 95 %
Carbures acétyléniques	63,92	72,49
Propylène et homologues	2,15	2,42
Éthylène	7,31	8,29
Ethane	9,36	10,62
Propane	0,99	1,12
Butane	0,09	0,11
	88 cm^3 , 18	100 cm^3 , 00

2° *Echantillon*. — Le volume gazeux fourni par gramme du précédent carbure étant faible, de même que la teneur en graphite du produit, il nous a paru intéressant de rechercher s'il n'y aurait pas une relation entre ces deux faits. Nous avons préparé dans ce but un carbure de samarium plus graphitique, en chauffant un peu plus longtemps au four électrique. La proportion de graphite s'est trouvée élevée à 2,51 %

L'action de l'eau sur ce produit est extrêmement vive : dix minutes après le début de la réaction, les gaz ont été extraits à la trompe à mercure; une demi-heure plus tard, nous avons tiré 0^{cm}³,20. Nous n'avons pu obtenir ensuite aucun dégagement.

Ainsi donc, au bout de quelques minutes, la réaction était achevée, alors qu'avec le produit précédent, plusieurs jours étaient nécessaires pour atteindre le même résultat. Cette expérience montre que la teneur en graphite influe d'une façon considérable sur la vitesse de réaction. L'analyse du gaz va nous montrer si la vitesse peut en faire varier la composition :

Poids de carbure décomposé.....	1 ^{gr} ,5656
Volume gazeux total obtenu.....	164 ^{cm} ³ ,00

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 7^{cm}³,90.
Combustion :

Volume initial.....	1,36
Contraction.....	2,04
Acide carbonique.....	Néant

La contraction théorique pour de l'hydrogène pur est 2,04.

II. — Partie condensable dans l'air liquide, et non condensable à — 23° : 156^{cm}³,10.

Après action de l'iodomercurate.....	37,95	
Carbures acétyléniques.....		118,15
Après action de SO ⁴ H ² à 63° B.....	33,86	
Propylène et homologues.....		4,09
Après action de l'acide sulfovanadique....	18,79	
Ethylène.....		15,07

L'ensemble du gaz présente la composition suivante :

Volume gazeux par gramme : 104^{cm}³,75.

Hydrogène.....	7,90	soit	4,82 %
Carbures acétyléniques.....	118,15		72,04
Propylène et homologues.....	4,09		2,50
Ethylène.....	15,07		9,19
Carbures saturés.....	18,79		11,45
	164,00		100,00

Cette expérience montre que la vitesse de réaction ne fait pas changer sensiblement la composition du mélange.

RÉSUMÉ DES ANALYSES DES GAZ DÉGAGÉS PAR L'EAU SUR LES CARBURES DES TERRES RARES.

	CARBURE DE CÉRUM A 4 % DE GRAPHITE				CARBURE DE LANTHANE GRAPHITE % (par l'eau)	
	par l'eau	par l'eau	par HCl	par HCl + Fe ² Cl ⁶	2,73	3,02
Volume par gramme.....	121cm ³ ,01	110cm ³ ,95	124cm ³ ,60	103cm ³ ,20	114cm ³ ,55	119cm ³ ,34
Hydrogène.....	43,40	41,54	44,64	4,88	10,02	11,71
Carbures acétyléniques.....	68,00	68,96	68,56	94,38	67,19	65,55
Propylène et homologues.....	2,55	2,17	4,71	0,37	4,98	9,91
Ethylène.....	5,91	6,23	5,62	1,82	6,74	
Ethane.....	8,87	9,32	8,15		12,48	10,71
Propane.....	0,96	1,49	1,00	1,5	1,36	1,78
Butane.....	0,31	0,29	0,32		0,23	0,31

	CARBURE DE NÉODYME A 2,23 % DE GRAPHITE		CARBURE DE PRASÉODYME A 1,61 % DE GRAPHITE		CARBURE DE SAMARIUM A 0,49 % DE GRAPHITE		A 2,51 % DE GRAPHITE	
	par l'eau		par l'eau		par l'eau		par l'eau	
Volume par gramme.....	102cm ³ ,50	105cm ³ ,16	83cm ³ ,50	95cm ³ ,90	70cm ³ ,43	70cm ³ ,17	404cm ³ ,75	
Hydrogène.....	42,61	43,34	6,79	4,76	5,07	4,95	4,82	
Carbures acétyléniques.....	67,82	69,69	72,16	70,51	71,12	72,49	72,04	
Propylène et homologues.....	1,28	1,47	1,22	3,44	2,32	2,42	2,50	
Ethylène.....	7,61	7,61	8,18	6,54	7,92	8,29	9,19	
Ethane.....	8,41		10,68	12,89	12,19	10,62		
Propane.....	1,79	7,37	0,75	1,31	1,28	4,12	11,45	
Butane.....	0,48	0,52	0,22	0,55	0,10	0,41		

Nota. Lorsque les produits sont très peu graphitiques, comme c'est le cas pour le premier carbure de Samarium étudié, l'action de l'eau est extrêmement lente; à mesure qu'une plus grande quantité est décomposée, le dégagement gazeux se ralentit d'avantage; l'oxyde formé gêne la réaction et peut même l'arrêter sensiblement. Avec les produits très graphitiques, la masse plus divisée s'effrite dans l'eau, il y a échauffement et accélération progressive: la réaction est totale en quelques minutes.

Ces faits expliquent pourquoi le volume dégagé par gramme de carbure est plus faible à mesure que la teneur en graphite diminue.

Il résulte des analyses que nous avons faites et que nous réunissons dans un tableau, de façon à permettre une vue d'ensemble, les faits suivants :

1° Nous n'avons jamais pu mettre en évidence de méthane. On peut affirmer d'une façon rigoureuse que l'attaque par l'eau des carbures de terres rares ne donne pas trace de ce gaz.

2° On trouve toujours de l'hydrogène libre. Dans chaque analyse, nous l'avons caractérisé par la contraction que donne sa combustion.

3° Les carbures acétyléniques comprennent, outre l'acétylène, des carbures acétyléniques plus lourds.

4° Les carbures éthyliques comprennent toujours environ 20 % d'homologues de l'éthylène.

5° La présence de l'éthane, du propane et du butane a été démontrée d'une façon rigoureuse, et le dosage de ces différents gaz a pu être fait avec précision.

Les proportions relatives des divers constituants du mélange ont été déterminées, et il résulte de l'examen comparé de nos expériences que la composition est pour un même carbure sensiblement constante. On observe cependant dans quelques cas des différences assez marquées, dont la valeur dépasse celle des erreurs expérimentales. Ce fait est très normal. Nous verrons, quand nous pourrons, à la fin de notre travail, assembler les résultats obtenus dans ses différentes parties, et chercher à expliquer la réaction que, logiquement, la composition des gaz ne doit pas être rigoureusement constante.

L'action de l'acide chlorhydrique que nous avons fait agir sur le carbure de cérium donne des gaz de composition très comparable à celle de l'eau. Le volume dégagé par un gramme de produit est aussi du même ordre.

L'action du chlorure ferrique sur le carbure de cérium, déjà faite par M. Delépine nous a fourni des carbures acétyléniques presque purs. Cette expérience montre qu'il se forme primitivement dans la réaction de l'hydrogène que l'on peut distraire en lui faisant produire une action réductrice secondaire. Nous avons pu obtenir des carbures acétyléniques purs en modérant la vitesse de la réaction.

A mesure que croît pour un même produit la teneur en graphite, la vitesse de réaction croît aussi. Le fait observé sur le

carbure de samarium nous a montré qu'un produit peu graphique demandait plusieurs jours pour se décomposer, tandis qu'un autre renfermant 2,51 % de graphite fournissait une réaction totale après quelques minutes.

La composition du mélange gazeux reste sensiblement la même, ce qui montre qu'elle n'est pas liée à la vitesse de la réaction.

OXYDES HYDRATÉS RÉSULTANT DE L'ACTION DE L'EAU SUR LES CARBURES

Avant d'étudier les produits que nous avons obtenus, nous allons revoir l'histoire des oxydes des terres rares, de façon à montrer où en est cette question, d'une façon générale.

On admet que les oxydes normaux des terres rares appartiennent au type M^2O^3 .

Ce sont des bases énergiques qui se combinent très facilement aux acides pour donner des sels. On les range par ordre de basicité décroissante, dans l'ordre suivant : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme et samarium.

On obtient directement les hydrates de ces sesquioxides en précipitant par un alcali les dissolutions de sels correspondants. Toutefois il convient de remarquer que le produit ainsi obtenu est toujours souillé d'une proportion assez forte de sel basique dont il est extrêmement difficile de le débarrasser.

Les sesquioxides anhydres s'unissent lentement à l'eau pour donner leurs hydrates, d'autant plus facilement qu'ils sont plus basiques.

Ils absorbent rapidement à froid l'acide carbonique pour donner des carbonates.

Les sesquioxides de cérium et de praséodyme ne sont pas stables.

L'oxyde stable de cérium est le bioxyde CeO^2 . Le bioxyde de praséodyme n'est stable que dans les conditions de température déterminée : on a décrit un oxyde de néodyme du même genre, mais il est très mal défini.

Ces bioxydes sont partiellement réduits si on les chauffe dans une atmosphère réductrice. Ils sont difficilement solubles dans les acides qui ne les attaquent qu'après réduction. Pour le bioxyde de cérium, cette réduction est particulièrement difficile à réaliser.

Il existe en outre plusieurs peroxydes dérivés de l'eau oxygénée, que CLEVE¹ a préparés par l'action de celle-ci sur les

1. CLEVE. *Bull. Soc. Chim.* (2) t. XLIII, p. 53 (1885).

hydrates gélatineux des sesquioxydes; nous ne les étudierons pas : les deux premiers types retiendront seuls notre attention.

Oxydes de cérium. — Le cérium donne deux séries de sels, correspondant, l'une au sesquioxyde, l'autre au bioxyde. Tous ces sels sont stables à l'air.

L'oxyde céreux anhydre semble n'avoir jamais été obtenu à l'état de pureté ; de nombreuses tentatives furent cependant faites, mais aucune ne conduisit à un produit parfaitement défini.

D'après MOSANDER¹, on obtiendrait cet oxyde en même temps que du carbure par calcination de l'oxalate céreux.

L'expérience refaite par DELAFONTAINE² donna une poudre gris noir, brûlant lorsqu'on la chauffait au contact de l'air. Nous avons déjà analysé ce travail dans notre bibliographie des carbures. L'auteur admit la formation d'un carbure CeC^3 .

RAMMELSBERG³ tenta de réduire l'oxyde cérique par l'hydrogène. Il constata une perte de poids de 4,70 % : le produit obtenu était pyrophorique.

BÜHRIG⁴ reprit ces essais ; la calcination de l'oxalate lui fournit un mélange d'oxydes céreux et cérique.

D'après BUNSEN⁵, l'oxyde cérique calciné dans l'hydrogène ne change pas de poids : il change simplement de couleur et devient vert olive.

WINCKLER⁶ refit l'expérience : l'oxyde cérique chauffé dans l'hydrogène perdrait d'après lui 0,93 % de son poids, le corps pyrophorique résultant serait un oxyde céroso-cérique



Il tenta de réaliser la réduction par du magnésium, dans le vide : il obtint une masse pyrophorique bleuâtre qu'il considéra comme un mélange d'oxyde céreux et de magnésie. Il faisait réagir un atome de magnésium et douze molécules d'oxyde cérique.

1. MOSANDER. *Pogg. Ann.*, t. XI, p. 406 (1827).

2. DELAFONTAINE. *Arch. Sc. Phys. Nat.* (2), t. XXII, p. 30 (1865).

3. RAMMELSBERG. *Pogg. Ann.*, t. CVIII, p. 63 (1859).

4. BÜHRIG. *J. für prakt. Ch.* (2), t. XII, p. 215 (1875).

5. BUNSEN. *Pogg. Ann.*, t. CLV, p. 376 (1875).

6. WINCKLER. *Berichte*, t. XXIV, p. 873 (1891).

BRAUNER¹ constata une réduction dans l'hydrogène ; il se formait 0,94 d'eau % d'oxyde employé.

D'après STERBA² la réduction de l'oxyde cérique par l'hydrogène dépendrait essentiellement de la température : cet auteur n'a jamais dans les conditions les meilleures obtenu le chiffre de RAMMELSBERG. Les pertes en oxygène ont été de 0,36 à 1,29 % : le produit obtenu était un mélange d'oxydes céreux et cérique : il était bleu indigo foncé et pyrophorique. La réduction par le zinc, la décomposition dans le vide du carbonate céreux ne donnent pas d'oxyde céreux pur.

L'oxyde de STERBA serait, d'après MEYER³ d'autant plus stable qu'il aurait été produit à une température plus élevée.

BÜRGER⁴ enfin tenta de réduire l'oxyde cérique par le calcium métallique. Il obtint, après avoir séparé l'excès de métal et la chaux formée, à l'aide de chlorure d'ammonium, un produit renfermant certainement de l'oxyde céreux, brûlant à 200°, en fixant l'oxygène et s'oxydant déjà lentement à la température ordinaire. Les essais quantitatifs faits par cet auteur lui ont montré que la réduction de l'oxyde cérique n'est pas complète dans son expérience.

On voit, en résumé, que tous les réducteurs que l'on a fait agir sur le bioxyde : hydrogène, magnésium, zinc, calcium ont une action limitée dans toutes les expériences décrites. La calcination des sels organiques ne donne pas non plus d'oxyde céreux pur.

Le sesquioxyc hydraté n'a jamais été étudié. Il se produit, plus ou moins mêlé de sel basique, lorsque l'on traite par un alcali une dissolution d'un sel céreux, sous forme d'un précipité blanc, gélatineux, assez comparable pour l'aspect extérieur à l'alumine hydratée obtenue dans les mêmes conditions. Il est très instable et s'oxyde rapidement à l'air en prenant des couleurs variées. Son altérabilité très grande en rend la manipulation très délicate, et aucun travail ne fut entrepris pour en étudier la formule.

Les auteurs admettent généralement que cet hydrate s'oxyde

1. BRAUNER. *Monatshefte*, t. VI, p. 785 (1885).

2. STERBA. *C. R.*, t. CXXXIII, p. 294 (1901). *Ann. Ch. Phys.* (8), t. II, p. 209 (1904).

3. MEYER. *Z. anorg. Ch.*, t. XXXVII, p. 378 (1903).

4. BURGER. *Berichte*, t. XL, p. 1652 (1907).

par dessiccation dans un gaz inerte, aux dépens de l'oxygène de l'eau.

L'oxyde cérique est plus connu. C'est l'oxyde stable de cérium. Il s'obtient par calcination des sels à acide volatil, et par combustion du métal ou de son carbure.

Les colorations que peut présenter l'oxyde cérique ne sont pas nettement connues : on trouve de grosses divergences entre les auteurs. BUNSEN¹ le décrit d'un blanc légèrement jaunâtre, et jaune orangé après calcination. WOLF² obtient de l'oxyde parfaitement blanc par calcination de l'oxalate. BÜHRIG³ obtient dans les mêmes conditions un oxyde jaune et même saumon. BRAUNER⁴ décrit un oxyde blanc légèrement teinté de chamois.

MM. WYROUBOFF et VERNEUIL⁵ obtinrent par calcination du nitrate basique produit au cours de fractionnements par leur procédé, un produit parfaitement blanc. D'après eux, toute coloration même faible, doit être attribuée à une impureté. Des traces de didyme lui donnent une coloration saumonée.

MOISSAN⁶ obtint lui aussi au cours de ses travaux un oxyde blanc.

D'après STERBA⁷, l'oxyde de cérium, même très pur, pourrait présenter des teintes allant du jaune au rouge lorsqu'on le produit par calcination de certains produits cériques.

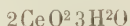
L'oxyde cérique est insoluble dans les acides qui ne l'attaquent que s'ils peuvent le réduire. C'est le cas de l'acide sulfurique concentré qui le réduit partiellement avec dégagement d'ozone⁸.

L'acide iodhydrique l'attaque lentement avec dégagement d'iode. Il se dissout dans l'acide nitrique en présence d'eau oxygénée qui provoque sa décomposition.

D'après MM. WYROUBOFF et VERNEUIL⁹, l'oxyde cérique donnerait des produits de condensation qu'ils ont étudiés.

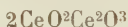
-
1. BUNSEN. *Pogg. Ann.* t. CLV, p. 376 (1875).
 2. WOLF. *Siliman American Journal* (2), t. XLVI, p. 53.
 3. BÜHRIG. *J. für prakt. Ch.* (2), t. XII, p. 245 (1875).
 4. BRAUNER. *Monatshefte*, t. VI, p. 785 (1885).
 5. WYROUBOFF et VERNEUIL. *C. R.*, t. CXXIV, p. 1230 (1897). *C. R.*, t. CXXVI, p. 340 (1898).
 6. MOISSAN. *C. R.*, t. CXXIV, p. 1233 (1897).
 7. STERBA. *Ann. Ch. Phys.* (8), t. II, p. 201 (1904).
 8. BUNSEN. *Liebigs Ann.*, t. LXXXVI, p. 265 (1853).
 9. WYROUBOFF et VERNEUIL. *C. R.*, t. CXXVII, p. 863 (1898).

L'hydrate cérique a pu être obtenu par l'action des hypochlorites alcalins sur les sels céreux. Erk l'a préparé en traitant le sulfate cérique basique par l'ammoniaque. Rammelsberg étudia ce composé et lui assigna la formule :



Il le décrit comme un précipité jaune orangé qui absorbe rapidement l'acide carbonique : il se dissout facilement dans les acides pour donner les sels cériques correspondants. Il est très stable aux températures élevées. D'après Cornelly et Walker ¹, il n'est pas encore décomposé à 600°.

Outre les deux oxydes bien définis que nous venons d'étudier, on a signalé des produits intermédiaires formés par l'union d'oxyde cérique et d'oxyde céreux. Wyrouboff et Verneuil ², en précipitant par la soude ou la potasse une solution renfermant deux molécules d'oxyde cérique et une d'oxyde céreux, ont obtenu un précipité violet, noircissant par dessiccation : les auteurs ont admis qu'il se produit alors une oxydation aux dépens de l'oxygène de l'eau. La formule est la suivante :



Oxyde de Lanthane. — Il existe une seule série de sels de lanthane, correspondant à l'oxyde La_2O_3 . Cet oxyde peut être obtenu anhydre par calcination des sels à acide volatil, par combustion du métal ou de son carbure. L'hydrate est obtenu impur en précipitant une dissolution saline par un alcali. On lui attribue la formule $\text{La}(\text{OH})_3$. L'oxyde anhydre est soluble dans les acides, même après forte calcination.

Oxydes de Néodyme. — L'oxyde de néodyme est franchement bleu ; il se dissout facilement dans les acides. Les alcalis précipitent des dissolutions l'hydroxyde $\text{Nd}(\text{OH})_3$. MULLER ³ a montré que cette réaction est gênée par la présence de glycérine.

D'après WAGNER ⁴ il se formerait un peroxyde Nd_2O_7 en chauffant l'oxalate dans un courant d'oxygène. Par élévation de tem-

1. CORNELLY et WALKER. *Journ. Chim. Soc.*, 53, 70 (1888).

2. WYROUBOFF et VERNEUIL. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, p. 118 (1899).

3. MULLER. *Z. Anorg. Ch.*, t. XLIII, p. 320 (1905).

4. WAGNER. *Z. Anorg. Ch.*, t. XLII, p. 118 (1904).

pérature, ce peroxyde instable se décompose partiellement pour donner du sesquioxyde.

Oxydes de Praséodyme. — Il n'existe qu'une seule série de sels correspondant au sesquioxyde. D'après URBAIN ¹, la présence de cérium dans l'oxyde de praséodyme entraîne la peroxydation de ce dernier; il semblerait en être de même pour le néodyme, mais seulement en présence de praséodyme.

AUER VON WELSBACH ² a décrit un sesquioxyde anhydre Pr^2O^3 , qu'il obtenait en calcinant la peroxyde dans un courant d'hydrogène. Le produit obtenu est peu soluble dans les acides : il se transforme en peroxyde par calcination ou par fusion avec du chlorate de potasse. On n'a pas décrit son hydrate.

Le peroxyde est l'oxyde stable. Sa composition varie de Pr^2O^7 à PrO^2 ; les déterminations faites par les différents auteurs (R.-J. MEYER, SCHOTTLANDER, BRAUNER, MARC) fournissent des chiffres variant entre ces deux formules. AUER a indiqué Pr^3O^7 , CARL VON SCHELL, PrO^2 . Cet oxyde est noir; il se réduit à température élevée pour donner le sesquioxyde en dégageant de l'oxygène. Il n'est pas salifiable.

Oxyde de Samarium. — L'oxyde de samarium a pour formule Sm^2O^3 ; il a été décrit par DEMARÇAY ³ comme un produit blanc à reflets jaunâtres.

L'hydrate de sesquioxyde obtenu par précipitation présente un aspect gélatineux : il est très avide d'acide carbonique. On admet que sa formule est $\text{Sm}(\text{OH})^3$.

Dans le but d'étudier les oxydes hydratés résultant de l'action de l'eau sur les carbures des terres rares, nous avons entrepris de longues recherches qui ne nous ont donné des résultats intéressants qu'après des tâtonnements nombreux. Nous avons commencé par le carbure de cérium, dont l'oxyde est particulièrement difficile à étudier à cause de sa grande facilité à se combiner à l'oxygène. Tous les essais que nous avons entrepris dans le but de le sécher à l'air ont été infructueux. Nous avions un instant

1. URBAIN. *D. Würtz.*, 2^e supp. (7), p. 742.

2. AUER. *Monast. Chem.*, t. VI, p. 477 (1885).

3. DEMARÇAY. *C. R.*, t. CXXX, p. 1185 (1900).

espéré qu'il serait maniable après dessiccation : nous avons dû reconnaître qu'il s'oxyde alors avec la plus grande facilité, qu'il absorbe à froid l'oxygène de l'air, cette oxydation très rapide dégageant une notable quantité de chaleur. Il n'était donc pas possible d'étudier cet hydrate par les moyens ordinaires.

Nous avons alors pensé que nous pourrions utiliser dans ce but son extrême facilité à fixer l'oxygène, et que nous déterminerions son degré d'oxydation en mesurant le volume gazeux qu'il peut ainsi absorber, le terme final était évidemment l'oxyde cérique. Nous avons préparé dans ce but de l'hydrate céreux en faisant agir un excès d'eau sur du carbure dans le vide. En distillant dans un condenseur refroidi et convenablement disposé l'eau non fixée, le produit était obtenu sec. On faisait pénétrer dans l'appareil par une cloche placée sur la cuve à mercure un volume connu d'oxygène. Après 24 heures, le gaz non absorbé était extrait à la trompe à mercure, et mesuré. Le tube où la réaction s'était faite était séparé, l'oxyde qu'il contenait était soigneusement recueilli et le cérium y était dosé. Les chiffres obtenus étaient toujours trop forts de 6 à 7 %, par rapport à la composition d'un sesquioxyde. Les formules calculées ne correspondaient à rien de précis.

C'est alors que nous avons constaté une importante cause d'erreur dans notre mode opératoire. En évaporant des solutions éthérées des carbures liquides et solides qui prennent naissance dans l'hydrolyse des carbures, nous avons remarqué que les résidus d'évaporation se résinifiaient avec la plus grande facilité : ils renferment des carbures non saturés qui fixent l'oxygène même à froid. Les oxydes que nous obtenions étaient souillés de ces produits facilement oxydables, d'où résultait une importante cause d'erreur dans nos déterminations.

Il devenait nécessaire de réaliser des lavages à l'alcool et à l'éther, à l'abri de toute trace d'air, avant d'effectuer l'oxydation. On pouvait ainsi espérer qu'au moins la plus grande partie des carbures liquides et solides serait éliminée. Nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant qui, s'il constitue une manipulation très délicate, présente au moins l'avantage d'être rigoureux.

Un robinet à trois voies, maintenu par un support, est relié d'une part à un condenseur et à une trompe, d'autre part à une cloche à robinet placée sur une cuve à mercure ; sa troisième

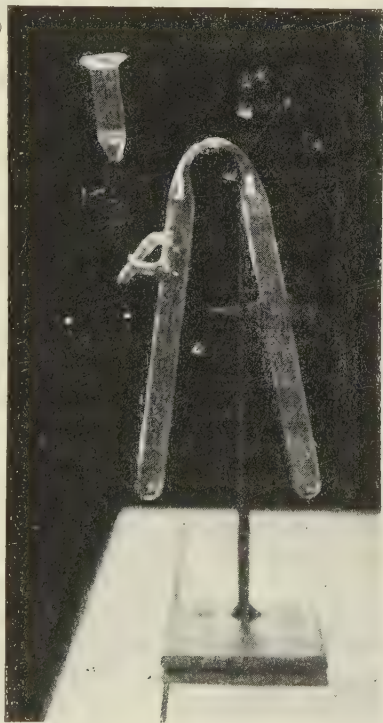
branche est ligaturée convenablement à un excellent caoutchouc à vide.

Un tube de verre de 40 centimètres de longueur et 20 millimètres de diamètre est fermé à une extrémité ; on y soude à environ 10 centimètres du fond deux tubulures disposées en sens inverse. Le tube est lavé et séché avec beaucoup de soin. On y place un poids connu du carbure à étudier, puis on souffle l'extrémité libre pour la fermer. On coude alors le tube en l'éti-rant à peu près en son milieu. On munit l'une des tubulures d'un petit caoutchouc à vide ligaturé portant un entonnoir et une pince de Mohr. C'est par là que l'on introduira les liquides que l'on voudra faire réagir. L'appareil est prêt : il offre alors l'aspect représenté sur la figure.

On relie la tubulure libre au caoutchouc de l'appareil fixe décrit plus haut ; et, la pince de Mohr étant serrée, on fait le vide.

On introduit lentement de l'eau bouillie par l'entonnoir ; la réaction s'opère. Quand elle est terminée, on décante dans la seconde branche l'excès de liquide, on introduit successivement de l'alcool et de l'éther : on agite pour faciliter les contacts, les liquides de lavage sont rassemblés dans la branche libre. Lorsque l'on juge l'opération achevée, et la dernière décantation ayant été

soigneusement faite, on scelle à la lampe la partie effilée et coudée qui relie les deux parties de l'appareil : on élimine ainsi les liquides qui ont servi aux lavages. Le vide est alors fait dans l'appareil, le condenseur étant refroidi à -80° . L'éther distille et l'oxyde se dessèche. Lorsque toute trace de liquide a disparu, on dispose le robinet à trois voies de façon à mettre en



communication le tube contenant l'oxyde avec la cloche placée sur la cuve à mercure. On peut alors faire pénétrer l'oxygène.

Après un temps donné, on en tire l'excès à la trompe. Le métal est ensuite dosé dans l'oxyde résultant de cette action et les calculs peuvent être faits avec beaucoup de certitude.

Nous avons effectué cette manipulation sur les oxydes résultant de l'action de l'eau sur tous les carbures des terres cériques. Elle nous a permis de nous rendre compte si ces oxydes fixaient l'oxygène à froid, et de connaître la proportion de ce gaz qui était ainsi absorbée. S'il ne se produisait aucune oxydation, on savait que le produit était maniable à l'air. Il ne restait plus qu'à tenir compte de la fixation possible d'acide carbonique et d'effectuer les manipulations très rapidement pour y doser l'eau d'hydratation.

Oxyde de cérium. — L'oxyde de cérium hydraté produit par l'action de l'eau sur le carbure a été décrit comme blanc ; il prend à l'air des teintes variées, pour se transformer finalement en oxyde cérique hydraté, jaune verdâtre.

Le produit que nous avons obtenu dans nos essais était blanc : il ne s'altérait nullement par dessiccation dans le vide¹. Voici les chiffres obtenus par la méthode que nous avons indiquée ; d'abord sur les produits non débarrassés des carbures liquides et solides :

Cérium contenu dans la prise d'essai	Oxygène absorbé	Oxygène % de cérium	Théorie pour $Ce^2O^3-CeO^2$
1 ^{er} ,5403	71 ^{cm} 3,68	46 ^{cm} 3,53	39 ^{cm} 3,7
1,9467	93,04	47,77	»

Ces deux expériences prises entre plusieurs autres semblables montrent l'importance de la cause d'erreur. Voici les chiffres obtenus après lavages de l'oxyde à l'alcool et à l'éther :

Ce	O	Oxygène % de cérium	Théorie
4 ^{er} ,5477	58 ^{cm} 3,74	37 ^{cm} 3,93	39 ^{cm} 3,7
1,3226	51,05	38,60	»

1. Un fait très important doit être noté ici. Si le produit étudié contenait, comme l'a supposé Berthelot, de petites quantités d'un oxyde inférieur CeO , celui-ci pourrait s'oxyder aux dépens de l'oxygène de l'eau, au cours de cette dessiccation. Il se dégagerait dans ce cas de l'hydrogène, ce que l'on n'observe pas.

Ces chiffres nous conduisent à admettre que nous sommes en présence de l'oxyde Ce^2O^3 . Les opérations que nous avons faites sur l'oxyde de lanthane peuvent fournir dans une certaine mesure un terme de correction pour les carbures liquides et solides. Les premiers chiffres que nous avons donnés étaient trop forts ; ainsi corrigés, ils se rapprochent de la théorie.

Oxyde de lanthane. — Les premiers essais faits sur le produit résultant de l'action de l'eau sur le carbure nous ont montré qu'il pouvait absorber l'oxygène à froid.

Voici le résultat d'une expérience faite sur le produit brut non lavé :

Lanthane de la prise d'essai.....	1 ^{gr} ,3920
Oxygène absorbé.....	8 ^{cm} 3,96
Soit % 6,43.	

La même expérience faite après lavages à l'alcool et à l'éther a donné :

Poids de carbure.....	0 ^{gr} ,9597
Oxygène introduit.....	20,30
Oxygène retrouvé.....	19,30

Cette légère absorption est due à de petites quantités de carbures liquides dont les dernières traces sont fort difficiles à enlever.

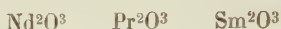
Il résulte de là que l'hydrate de lanthane obtenu est stable à l'air. Traité par les acides il fournit les sels de lanthane normaux. C'est donc l'oxyde ordinaire La^2O^3 .

Oxydes de Néodyme. Praséodyme et Samarium. — Ces oxydes, résultant de l'action de l'eau sur les carbures, sont eux aussi inaltérables dans l'oxygène à froid ; si on les lave avec soin, on observe toujours une absorption d'oxygène très faible, due à la présence de traces de carbures liquides. Nous rapporterons simplement les chiffres obtenus :

	Poids de carbure	Oxygène absorbé
Oxyde de néodyme.....	1 ^{gr} ,3082	0 ^{cm} 3,53
— praséodyme.....	1,2110	2,52
— samarium.....	1,2567	2,93

Ces oxydes donnent par dissolution dans les acides des sels de

sesquioxides : ils appartiennent donc à ce type, et leurs formules sont respectivement :



Dosage de l'eau d'hydratation.

Le dosage de l'eau d'hydratation dans les oxydes résultant de l'hydrolyse des carbures a pu être fait directement sur ceux de ces produits qui n'étaient pas altérés par l'oxygène de l'air.

Nous avons en outre essayé de doser l'eau de l'hydrate cérique en scellant dans le vide le tube qui le renfermait.

Ce tube était pesé, ouvert d'un trait de lime et introduit rapidement dans un tube à combustion. Les résultats obtenus ont été peu concordants et on ne peut rien en conclure. Il est en effet impossible de débarrasser complètement l'oxyde des carbures liquides qui l'imprègnent. Ces produits très lourds donnent, par combustion, de l'eau qui vient s'ajouter à celle de l'hydrate et fausse le résultat de l'analyse. De plus, comme nous l'avons constaté sur les autres terres plus maniables, ces hydrates débarrassés de tout excès d'eau par l'action prolongée du vide phosphorique, restent très avides d'humidité. Il n'est pas possible dans l'appareil que nous avons décrit, de distiller complètement dans un condenseur refroidi l'eau en excès qui n'est pas de l'eau d'hydratation. Pour fixer les idées à ce sujet, nous dirons l'hydrate de lanthane que nous allons étudier et qui conserve que dans le vide phosphorique environ 14,5 % d'eau, en retenait dans le vide sulfurique une proportion supérieure à celle-ci de 8 %.

Nous avons donc étudié les hydrates de lanthane, néodyme, praséodyme et samarium, sur lesquels l'oxygène est sans action. Nous les avons préparés en attaquant le carbure par de l'eau distillée, dans un petit flacon muni d'un tube à dégagement se rendant sur une petite cuve. Au bout de quelques jours, quand l'opération était achevée, le produit obtenu était lévigné longtemps de façon à éliminer la plus grande partie du graphite, lavé soigneusement à l'alcool et à l'éther, et séché d'abord dans le vide sulfurique, puis dans le vide phosphorique. Après ces lavages répétés les produits obtenus étaient sensiblement inodores : les carbures liquides et solides étaient éliminés; et cependant, nous avons dû reconnaître qu'il en restait des traces fixées sur les oxydes, que les dissolvants ne pouvaient pas enlever.

Les hydrates étudiés sont des sesquioxides $M(OH^3)$. Nous y avons dosé l'eau, par différence d'abord, en chauffant dans un creuset au rouge sombre jusqu'à poids constant; puis par pesée directe en comburant le produit suivant la méthode ordinaire. Les chiffres obtenus ont été très bons dans le premier cas, un peu forts dans le second. Cela tient aux traces de carbures lourds qui très hydrogénés, brûlaient dans l'oxygène pour donner de l'eau. Dans les dosages par différence, le poids seul de ces carbures intervenait et l'erreur était évidemment beaucoup plus faible.

Voici les chiffres obtenus :

Hydrate de Lanthane. — Ce produit était blanc.

		Théorie par $La(OH)^3$
Chiffres obtenus : par différence...	14,16 %	14,21
	14,66	
	14,56	
par pesée directe	15,24	
	15,35	

Hydrate de Néodyme. — Cet hydrate rose, donnait par combustion un oxyde anhydre bleuâtre.

		Théorie
Chiffres obtenus : par différence.....	14,00 %	13,81
	14,27	
	14,38	
par pesée directe..	14,97	

Hydrate de Praséodyme. — Ce produit est une poudre verte, brunissant par calcination. En brûlant, il donne un résidu noir de peroxyde. Nous avons vu que la formule de celui-ci est mal connue : intermédiaire entre Pr^4O^7 et PrO^3 , elle varie pour chaque auteur. Elle change vraisemblablement avec les conditions de formation.

Perte de poids observée par chauffage au rouge sombre jusqu'à poids constant :

11,09; 10,92.

Si l'on admet que l'oxyde résiduel est Pr^4O^7 , la perte de poids théorique est 12,01 %.

Si l'on admet que l'oxyde résiduel est PrO^2 , la perte de poids théorique est 9,92.

Les chiffres obtenus sont intermédiaires entre ces deux valeurs, ce qui semblerait montrer que l'oxyde a une formule intermédiaire entre Pr^4O^7 et PrO^2 .

La proportion d'eau théorique pour $\text{Pr}(\text{OH})^3$ est 14,10.

Le chiffre obtenu a été 15,44.

Hydrate de Samarium. — Ce produit semble fixer les carbures d'hydrogène d'une façon particulière : il brûle avec une faible incandescence lorsqu'on le chauffe. La combustion a été faite dans un tube de Bohême, sans oxyde de cuivre. Nous avons observé que les carbures liquides se rassemblaient dans les parties froides du tube et s'y résinifiaient.

La combustion nous a donné 0,1 % de carbone et 13,3 d'eau.

La théorie prévoit pour l'hydrate $\text{Sm}(\text{OH})^3$ 13,43.

Il résulte des faits que nous venons d'exposer que l'action de l'eau sur les carbures des terres rares donne naissance à des oxydes de la forme M^2O^3 . Il se forme en fait des hydrates que nous avons étudiés pour le lanthane, le néodyme, le praséodyme et le samarium. Ils ont la formule générale :

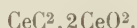


L'hydrate de cérium est oxydable à froid : nous avons montré que c'était aussi un sesquioxyde, et qu'il pouvait être obtenu sec dans le vide. Stable dans ces conditions, il fixe l'oxygène pour donner l'hydrate cérrique, et la proportion ainsi absorbée est théorique.

ÉTUDES DES PRODUITS INTERMÉDIAIRES DE LA CARBURATION DE L'OXYDE CÉRIQUE

Nous avons vu, en retraçant l'histoire des carbures des métaux rares, que plusieurs auteurs avaient remarqué des anomalies au cours de la réduction de l'oxyde cérique par le charbon. MUTHMANN, HOFER et WEISS obtinrent un produit donnant par l'eau un mélange d'éthylène et d'acétylène. Quelques remarques faites au cours de leurs travaux les amenèrent à supposer qu'il pouvait exister un carbure moins riche en carbone que CeC^2 . Ils n'apportèrent d'ailleurs aucun fait précis pour justifier cette hypothèse.

STERBA¹ admit l'existence d'un oxycarbure dont la formation précéderait celle du carbure au cours de la réduction de l'oxyde cérique par le charbon. Il isola ce produit, il l'étudia et à la suite de ses recherches lui assigna la formule :



Pour le préparer, il chauffait dans une nacelle au four électrique à tube un mélange d'oxyde cérique et de noir de fumée préparé selon les proportions suivantes :

Oxyde cérique.....	172,2
Noir de fumée	22

Il utilisait un courant de 600 ampères et 120 volts. La chauffe était arrêtée après une minute.

La masse traitée par l'eau, après séparation mécanique des impuretés, se décompose partiellement: selon STERBA, dans les conditions de son expérience, il se formerait un mélange de carbure et d'oxycarbure; le premier serait seul décomposable par l'eau. On entraîne par un courant d'eau le graphite et l'oxyde, on lave le résidu à l'alcool et à l'éther, et on le sèche.

On obtient des cristaux rouges très nets, pour lesquels l'analyse donne la composition suivante :

C.....	(de 4,50 à 4,80)
Ce.....	(de 82,5 à 82,80).

1. STERBA. *C. R.*, t. CXXXIV, p. 1056 (1902).

La théorie pour l'oxycarbure fournit :

C.....	4,7
Ce.....	82,69.

Voici quelques propriétés de ce produit. Il est difficilement atta-
quable par l'eau froide, plus facilement par l'eau bouillante. Les
acides le décomposent rapidement, en dégageant des carbures
d'hydrogène : il se forme un sel céreux soluble et il reste de
l'oxyde cérique non dissout. STERBA a caractérisé qualitativement
la présence d'oxyde cérique.

L'oxycarbure brûle dans l'oxygène au rouge et se transforme en
oxyde cérique. Le fluor l'attaque à 150° et donne un fluorure
céreux et de l'oxyde cérique ; le chlore fournit de même du chlo-
rure céreux et du bioxyde.

Chauffé au four électrique, l'oxycarbure attaque la nacelle qui
le contient et se transforme en carbure CeC^2 .

Les faits apportés par STERBA sont très curieux, l'oxycarbure de
cérium serait un type de composés dont on ne connaît guère d'au-
tre exemple en chimie. Il nous a paru intéressant de reprendre
cette étude pour voir s'il s'agit bien ici d'un composé défini, et
dans le cas de résultats confirmant ceux donnés par STERBA, si
d'autres métaux ne donneraient pas de dérivés comparables.

A priori, l'examen des propriétés de l'oxycarbure laisse des
doutes dans l'esprit, quant à la nature bien définie de ce produit.
Nous savons, en effet, que l'oxyde cérique est au moins en partie,
réduit par l'hydrogène pour donner de l'oxyde céreux. Il semble
dès lors logique que le premier terme de la réduction de l'oxyde
cérique par le charbon, soit de l'oxyde céreux. Si un produit car-
buré renferme encore de l'oxyde, il est fort probable que c'est le
moins oxygéné.

L'oxycarbure étant, d'après STERBA, formé de $2 CeO^2$, CeC^2 , on
comprend difficilement la formation d'un tel produit à côté de
carbure et même de graphite.

De plus, le fait que, sous l'action de l'acide chlorhydrique,
l'oxycarbure dégage un produit gazeux complètement absorbable
par le chlorure cuivreux ammoniacal semble inexplicable. Nous
connaissons la complexité du mélange donné par le carbure de
cérium : une différence aussi nette ne peut pas être interprétée
par la formule donnée.

Pour essayer de trouver la raison de ces faits, et peut-être la

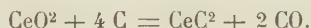
solution du problème, nous avons préparé au four électrique des produits de plus en plus carburés. En étudiant les différents stades de la réduction, nous espérons en suivre la marche et observer les produits intermédiaires entre l'oxyde et le carbure. Connaissant bien le carbure de cérium graphitique, dont nous avons fait l'étude, nous avons abordé cette partie de notre travail en y apportant les méthodes qui nous ont servi jusqu'ici.

Nous devons dire tout de suite que nos conclusions sont très différentes de celles de STERBA. Nous avons étudié la composition chimique des produits que nous avons préparés, nous en avons fait l'étude métallographique, et les faits que nous apportons ne nous paraissent laisser aucun doute sur la non-existence de l'oxy-carbure de cérium.

Nous allons examiner successivement les produits que nous avons obtenus :

I. — Oxyde de cérium partiellement réduit.

La réduction totale de l'oxyde se fait selon la formule suivante :



On voit que 172 grammes d'oxyde exigent 48 grammes de charbon, soit 26,6 %.

Le premier produit que nous avons obtenu a été préparé en partant d'un mélange renfermant seulement le dixième de cette quantité. On a chauffé au four à tube, juste à fusion, dans une nacelle de charbon, un mélange d'oxyde et de charbon préparé selon les proportions suivantes :

Oxyde cérique.....	17,20
Charbon.....	2,65

Le produit obtenu présente un aspect homogène ; sa cassure est cristalline et sa couleur rouge très foncé. Il n'est pas attaqué par l'eau : il ne contient donc pas de carbure libre.

Nous avons fait une surface polie de ce produit : on peut y voir de grands cristaux de couleur très foncée : on y remarque des parties plus brunes que nous pensons être dues à un arrachement de la surface par le polissage.

Nous avons fait la combustion de ce produit brut, puisque l'eau ne permet d'en rien isoler, qui présente des propriétés particu-

lières. STERBA avait préparé un produit à 1 % de carbone environ. Il en donna l'analyse : le produit laissant un résidu d'oxyde cérique, il en déduisit simplement la proportion de cérium, le carbone étant pesé comme d'ordinaire à l'état d'acide carbonique. Il ne tira de son analyse aucune conclusion relative à la formation d'un oxycarbure défini.

Au cours de nos combustions, nous avons fait l'observation suivante : le résidu de la combustion, qui était de l'oxyde cérique pesait notablement plus lourd que le produit dont nous étions parti. Voici deux de ces analyses :

La proportion de carbone est tirée du poids d'acide carbonique obtenu, celle de cérium du poids d'oxyde cérique.

Carbone.....	2,52	2,84 %
Cérium.....	84,35	84,20
Oxygène (par différence).....	13,13	12,96
Augmentation de poids du produit brûlé.	3,49	3,55

Si le mélange initial était formé d'oxyde cérique et de carbure ou d'oxycarbure, ce qui serait possible si l'on suppose l'existence d'une solution solide quelconque, le carbone pour cent obtenu peut être calculé en carbure CeC^2 . Celui-ci en brûlant donne de l'oxyde cérique.

164^{gr},25 donnent 172^{gr},25.

L'augmentation de poids qui résulte de cette combustion est de 4,85 % de carbure brûlé. Voici ce que nous devrions obtenir dans le cas présent. Les chiffres donnant la proportion de carbone calculés en carbure CeC^2 dans chaque analyse deviennent :

Carbure CeC^2	17,24	19,41 %
-----------------------	-------	---------

L'augmentation de poids correspondante serait théoriquement pour chacune des analyses que nous avons données :

0,83 ; 0,94.

Or, nous avons vu que les chiffres obtenus sont les suivants :

3,49 ; 3,55.

Une troisième analyse avait donné 3,40 % d'augmentation de poids.

La concordance entre ces résultats montre que l'on se trouve bien en présence d'un phénomène constant. Il fallait en trouver

l'explication. Dans ce but, nous avons cherché à étudier les différentes phases de la combustion : nous avons placé dans un creuset un poids connu du produit, nous l'avons chauffé pendant des temps très courts et répétés, en pesant entre chaque chauffe. Voici ce que nous avons observé :

Poids du produit..... 1,3102

Lorsque le fond du creuset devient rouge, la masse devient incandescente ; si l'on cesse de chauffer, la combustion commencée se continue d'elle-même. Le poids du produit après cette opération était le suivant :

1,3673.

L'augmentation de poids est très nette. La masse est noirâtre à ce moment. En la réchauffant plusieurs fois, jusqu'à poids constant, voici les chiffres successivement obtenus :

1,3567 ; 1,3558 ; 1,3558.

Il y a donc diminution de poids dans la deuxième phase : il subsiste une augmentation qui est de

3,48 %,

chiffre qui concorde encore d'une façon remarquable avec ceux donnés plus haut. Le produit final est bien de l'oxyde cérique, ayant conservé la forme des cristaux qui l'ont formé.

Ce fait étant acquis, nous avons cherché à obtenir par les acides des produits gazeux dont l'étude pourrait nous apporter des renseignements précieux. Nous avons soumis dans le vide à l'action de l'acide sulfurique au dixième un poids connu du produit : l'attaque est très difficile et très lente ; nous avons obtenu au bout de 3 heures un volume gazeux de $2\text{cm}^3,05$. L'action de l'iodomercurate laissait un résidu de $0\text{cm}^3,90$, sur lequel l'acide sulfovanadique était sans action. Ce gaz, incombustible, fut caractérisé comme étant de l'air. On a donc obtenu $1\text{cm}^3,15$ d'un gaz absorbable par l'iodomercurate.

Une autre expérience nous a donné après 20 heures, $0\text{cm}^3,87$ d'un gaz complètement absorbable par l'iodomercurate de potassium alcalin.

En résumé donc, nous avons obtenu un produit à 2,6 % de carbone, 84,4 % de cérium ; qui par combustion augmente de poids dans la proportion de 3,45 % en moyenne. Il n'est pas attaqué

par l'eau. Les acides en dégagent avec difficulté un gaz constitué uniquement par des carbures acétyléniques.

II. — Produit voisin de l'oxycarbure décrit par Sterba.

Nous avons préparé un produit plus riche en carbone que le précédent, en observant les proportions données par Sterba. Nous avons chauffé 1 minute sous 630 ampères et 120 volts un mélange fait de :

Noir de fumée.....	11
Oxyde cérique.....	86,1

La métallographie du produit brut ainsi obtenu nous a montré qu'il n'était pas homogène. Il est constitué en majeure partie par une masse cristalline brune, peu réfléchissante, tout à fait comparable au produit que nous avons précédemment étudié. On remarque en certaines places une seconde partie hétérogène et paraissant constituée par un mélange grossier de premier produit et de carbure, CcC^2 brillant et facilement altérable par l'eau.

Nous avons fait l'étude de ce produit en suivant la même méthode que dans le premier cas.

L'action de l'eau permet d'en séparer, comme l'a indiqué STERBA, des cristaux brun rouge, inattaquables par ce réactif. On met en contact avec de l'eau le produit brut grossièrement concassé : la décomposition est lente, la masse s'effrite, des gaz se dégagent. On observe des lamelles de graphite et un oxyde hydraté.

Par lévigation, on peut aisément séparer ces impuretés qui sont entraînées ; il reste des cristaux qu'on lave à l'alcool et qu'on sèche dans le vide sulfurique.

Nous avons tout d'abord fait la combustion du produit ainsi séparé, et qui devrait être l'oxycarbure Sterba.

Voici les chiffres obtenus :

Carbone.....	6,45	6,20 %
Cérium.....	83,10	82,80

L'augmentation de poids de la masse brûlée est en moyenne de 2,10 %.

Nous avons cherché ici aussi à étudier les phénomènes succes-

sifs qui se produisent au cours de cette combustion. Voici les chiffres obtenus :

Poids du produit.....	4,0311	
Après incandescence.....	4,1019	
Augmentation.....		0,0503
Après calcination.....	4,0819	
	4,0813 (constant)	

L'augmentation finale est de 2,87 %.

Nous avons ensuite étudié la nature des gaz produits par l'action de l'eau et des acides sur le produit brut et sur les cristaux brun rouge que nous en avons séparés.

Produit brut.

Action de l'eau :

Poids traité.....	2,0722
Volume gazeux obtenu.....	39,85

I. — Partie non condensable dans l'air liquide : 1 cm³,90.

Combustion :

Volume initial.....	1 cm ³ ,04
Contraction.....	1,56
Acide carbonique.....	Néant.

Ce gaz est bien de l'hydrogène (contraction théorique ; 1,56).

II. — Partie condensable dans l'air liquide : 37 cm³,95.

Après action de l'iodomercurate.....	4,15	
Carbures acétyléniques.....		33,80
Après action de l'acide sulfovanadique...	2,54	
Carbures éthyléniques.....		1,61

La combustion du résidu concorde sensiblement avec celle de l'éthane.

La composition du gaz initial est donc :

Volume total.....	39 cm ³ ,85	
Hydrogène.....	1,90	4,76 %
Carbures acétyléniques.....	33,80	84,83
— éthyléniques.....	1,61	4,04
— saturés.....	2,54	6,37
	39,85	100,00

Cette action de l'eau a duré 4 heures 1/2 ; dans l'appareil même où on venait de faire le vide on a introduit de l'acide sulfurique au dixième :

Action de l'acide sulfurique.

Volume gazeux obtenu.....	80,67	
Hydrogène.....	1,16	1,43 %
Carbures acétyléniques.....	79,34	98,39
— éthyléniques.....	0,05	0,06
— saturés.....	0,09	0,12
	80,64	100,00

Si l'on compare ces chiffres avec ceux que nous avons trouvés pour le carbure de cérium, on est frappé de l'augmentation considérable de la proportion de carbures acétyléniques. Nous avons fait agir l'acide sulfurique dilué dans le vide sur les cristaux rouges séparés comme nous l'avons indiqué. Voici le détail de cette expérience :

Poids du produit.....	0,7798
Volume gazeux obtenu.....	37,60
Après action de l'iodomercurate.....	Néant.

Ces gaz sont donc uniquement constitués par des carbures acétyléniques. Nous avons régénéré les gaz de la solution iodomercurique par l'action de l'acide sulfurique dilué. Le volume gazeux ainsi obtenu a été de 36,65. Nous avons essayé de le fractionner en le refroidissant à l'aide d'éther de pétrole placé dans la vapeur d'air liquide. Nous n'avons pu obtenir qu'une seule portion. La combustion donne les chiffres suivants :

		Théorie pour C^2H^2
Volume initial.....	1,25	—
Contraction.....	1,95	1,85
Acide carbonique.....	2,53	2,46

Ce gaz est donc formé en grande partie d'acétylène avec de très petites quantités de carbures plus lourds.

La facilité avec laquelle le volume absorbé par l'iodomercurate a pu en être régénéré presque intégralement montre qu'il n'existe pas ici en proportion sensible de carbures acétyléniques liquides.

III. — Produit intermédiaire entre l'oxycarbure de Sterba et le carbure CeC^2 .

Nous avons obtenu un tel produit, en chauffant juste à fusion, 2 minutes, sous 460 ampères et 120 volts le mélange préparé pour le carbure normal :

Charbon	24
Oxyde de cérium	96

La masse obtenue présente des caractères extrêmement intéressants que nous allons étudier.

L'étude métallographique de la surface polie montre un produit non homogène : on y remarque une cristallisation en feuilles de fougère de carbure CeC^2 brillant dans une masse noirâtre et tachetée comparable à celle que nous avons obtenue dans les opérations précédentes. Cette surface est très altérable, les parties brillantes se décomposant très rapidement à l'air.

Le produit est très graphitique : nous y avons dosé 2,95 % de graphite. Et cependant il n'est pas complètement attaquable par l'eau. Lorsque l'on réalise cette action, on observe la formation d'une poudre rouge qui se décompose rapidement, mêlée d'oxyde et de graphite. Nous l'avons séparée de ces impuretés par lévigation et nous avons tenté d'étudier les propriétés du produit ainsi obtenu.

Nous avons dû constater qu'il est extrêmement altérable à l'air. Le temps nécessaire pour le séparer et le sécher suffit pour qu'il se soit à la fin de l'opération beaucoup transformé. Nous avons ainsi obtenu, par dessiccation dans le vide sulfurique une poudre jaune rougeâtre, dont l'aspect rappelait plutôt celui de l'oxyde cérique que du produit brun rouge dont nous étions partis. Nous en avons fait la combustion, et nous avons trouvé seulement 3,56 % de carbone, chiffre certainement très inférieur à celui de ce même produit rouge.

Nous pouvions tirer des conclusions intéressantes de l'étude du gaz dégagé par l'eau et les acides sur le produit brut et le produit séparé, quoique altéré. Sur le produit brut nous avons fait agir successivement l'eau et l'acide sulfurique dilué, dans le même appareil. Voici les résultats obtenus :

Poids du produit traité	1,7428
-------------------------------	--------

Action de l'eau. °

1° — Partie non condensable dans l'air liquide : 6 cm³, 20.

Combustion :

Volume initial.....	1 cm ³ , 33
Contraction.....	1,98
Acide carbonique.....	Néant.

2° — Partie condensable dans l'air liquide : 81 cm³, 92.

Après action de l'iodomercurate.....	17,39	
Carbures acétyléniques.....		64,53
Après action de l'acide sulfurique à 63° B.	16,40	
Propylène et homologues.....		0,99
Après action de l'acide sulfovanadique..	10,23	
Ethylène.....		6,17

Fractionnement des carbures saturés.

1^{re} partie : (Ethane, propane) 9 cm³, 57.

Combustion :

Volume initial.....	0,71
Contraction.....	1,84
Acide carbonique.....	1,52

Le calcul donne :

$$\begin{aligned} X &= 0,64 \\ Y &= 0,08; \quad X + Y = 0,72 \end{aligned}$$

Pour l'ensemble :

Ethane.....	8,50
Propane.....	1,07

2° partie : 0 cm³, 26.

Combustion :

Volume initial.....	0,28
Contraction.....	0,99
Acide carbonique.....	1,14

La contraction théorique par de l'isobutane pur serait 0 cm³, 98, l'acide carbonique 1 cm³, 12.

La composition du gaz total est donc :

Volume total	87 ^{cm³} ,72	
Hydrogène.....	6,20	7,06 %
Carbures acétyléniques	64,53	73,56
Propylène et homologues.....	0,99	1,13
Ethylène.....	6,17	7,03
Ethane.....	8,50	9,69
Propane.....	1,07	1,23
Butane.....	0,26	0,30
	87,72	100,00

Action de l'acide sulfurique sur le produit restant non attaqué, dans le même appareil.

1° — Partie non condensable dans l'air liquide : 1 cm³, 34.

La contraction concorde avec celle de l'hydrogène pur.

2° — Partie condensable dans l'air liquide : 70 cm³, 50.

Après l'action de l'iodomercurate.....	5,03	
Carbures acétyléniques.....		65,47
Après l'action de l'acide sulfovanadique..	3,51	
Carbures éthyléniques.....		1,51

Le résultat d'ensemble est le suivant :

Gaz total.....	71,84	
Hydrogène.....	1,34	1,87 %
Carbures acétyléniques.....	65,47	91,13
— éthyléniques.....	1,52	2,11
— saturés.....	3,51	4,89

Dans ce cas encore, nous pouvons observer une augmentation très nette de la proportion de carbures acétyléniques.

Nous avons fait agir l'acide sulfurique au dixième sur le produit altéré à 3,56 % de carbone dont nous avons donné l'analyse. Opérant sur 0 cm³, 7366 de ce produit, nous avons obtenu 18 cm³, 92 d'un gaz complètement absorbable par la solution d'iodomercurate de potassium.

Le produit est incomplètement attaqué par l'acide. Il reste une notable quantité d'oxyde cérique sur lequel l'acide sulfurique dilué est sans action.

Comme nous l'avons constaté dans le cas précédent, le produit rouge donne par l'action de l'acide sulfurique uniquement des carbures acétyléniques. Les analyses de gaz faites sur le produit brut montrent que, dans la seconde partie, il restait du carbure

CeC^2 non décomposé par l'eau, parce que l'oxyde précédemment formé empêchait son attaque.

Si l'on pousse la carburation de l'oxyde plus loin, on atteint le carbure CeC^2 décrit par Moissan, que nous avons précédemment étudié et qui est complètement attaqué par l'eau sans formation de produit rouge. L'oxyde que nous avons analysé dans le chapitre précédent, obtenu avec des carbures très graphitiques, était toujours parfaitement blanc.

Pour résumer tous les faits acquis, nous dirons donc que, au cours de la réduction de l'oxyde cérique par le charbon, il se forme des produits cristallisés, de couleur rouge plus ou moins foncée. Sur les surfaces polies, tous ces produits, quoique de composition différente, se présentent comme des masses grisâtres tachetées de parties plus foncées, tout à fait semblables les unes aux autres. A partir d'une certaine teneur en carbone, on voit apparaître une masse cristallisée formée par ce produit et du carbure, CeC^2 . A mesure que la proportion de carbone augmente, la quantité de ce carbure augmente aussi ; on le voit alors cristalliser dans la masse brune, et indépendamment d'elle.

Tous ces produits rouges donnent sous l'action des acides uniquement des carbures acétyléniques. Le sel formé simultanément dans cette attaque est un sel céreux ; l'oxyde correspondant est donc Ce^2O^3 .

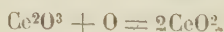
Enfin, la combustion de ces produits se fait avec augmentation de poids, ce qui ne peut s'expliquer que par fixation d'oxygène.

Avant d'interpréter ces faits, il convient de bien remarquer qu'aucun des produits obtenus n'est un produit défini. Il est évident que la carburation de l'oxyde cérique s'effectue selon une gradation qui se retrouve dans toutes les propriétés étudiées.

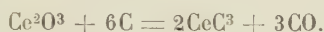
La fixation d'oxygène à la combustion est corrélative de l'oxydation d'un oxyde inférieur qui est évidemment ici de l'oxyde céreux Ce^2O^3 . La carburation de l'oxyde cérique comporte le premier stade suivant :



Nous verrons plus tard que les chiffres obtenus dans nos combustions concordent bien avec l'oxydation de cet oxyde céreux.



D'autre part le fait que tous ces produits donnent par les acides uniquement des carbures acétyléniques nous a amené à supposer qu'il pourrait exister un carbure CeC^3 formé aux dépens de l'oxyde cérique précédemment obtenu :



Cette hypothèse permet de rendre très bien compte du dégagement d'acétylène. Dans la formule CeC^3 , le cérium est trivalent comme dans l'oxyde cérique; de plus, le rapport du carbone au cérium y est le même que celui de l'oxygène au cérium dans ce dernier, en tenant compte des valences du carbone et de l'oxygène; on voit de suite que par l'eau un tel composé donnerait :



Tous les produits rouges seraient des solutions solides de ce carbure dans l'oxyde cérique fondu.

Ils contiennent encore des traces d'oxyde cérique non réduit, ce qui explique les réactions faites par STERBA, qui en a toujours caractérisé qualitativement, en l'utilisant à réduire de l'acide iodhydrique pour dégager de l'iode. Nous avons refait cette réaction qui a toujours été positive.

Voici résumés les chiffres obtenus, en prenant la moyenne de nos déterminations :

	Carbone combiné %	Gaz produits par les acides
Oxyde très incomplètement réduit.....	2,60	C. acétyléniques
Produit de Sterba (d'après cet auteur).....	4,70	—
Produit voisin de l'oxycarbure de Sterba ..	6,30	—
Produit intermédiaire non analysé.....	"	—
Carbure homogène graphitique.....	14,61	Mélange complexe

A mesure que les produits renferment plus de carbure, la proportion d'oxyde cérique diminue, et aussi par conséquent l'augmentation de poids par combustion. Celle-ci est de 3,45 pour le premier produit et seulement de 2,50 pour le troisième.

Le composé CeC^3 ne serait stable que dans des limites de températures assez restreintes, et se dissocierait à partir d'un point

donné pour donner du carbure CeC^2 et du carbone libre. Celui-ci serait utilisé d'une part à réduire l'oxyde cérique non réduit; l'excès soluble dans le carbure CeC^2 donnerait par refroidissement du graphite.

Cette interprétation trouve dans les faits que nous avons exposés une série de preuves assez nettes; nous n'avons relevé dans aucune expérience aucun fait qui vienne le contredire. Nous allons reprendre les expériences que nous avons rapportées et voir comment les résultats obtenus concourent tous à justifier l'hypothèse que nous venons de faire.

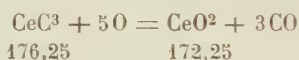
Oxyde partiellement réduit. — Les combustions que nous avons données indiquaient :

Carbone.....	2,52	2,84 %
Augmentation de poids par combustion.	3,49	3,55

On calcule à quelle quantité de carbure CeC^3 correspond cette teneur en carbone; par différence, on trouve la proportion d'oxyde cérique :

Carbure CeC^3	13,90	12,33 %
Oxyde cérique.....	86,40	87,67

La combustion de ces deux produits donne :



176,25 172,25

Diminution de poids : 2,33 % de CeC^3



164,25 172,25

Augmentation de poids : 4,86 % de Ce^2O^3 .

On voit qu'un produit constitué selon les proportions que nous venons de calculer donnera par combustion les variations de poids suivantes :

Augmentation due à l'oxyde cérique.....	4,18	4,26
Diminution due au carbure CeC^3	0,32	0,29
Augmentation théorique.....	3,86	3,97
Chiffres obtenus.....	3,49	3,55

La différence est due à la présence d'une petite quantité d'oxyde cérique.

Enfin, on peut calculer la composition théorique en carbone,

cérium et oxygène des produits analysés, et leur comparer les chiffres obtenus. Voici ce calcul :

	Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie
Carbone.....	2,25	2,52	2,84	2,84 %
Cérium.....	84,67	84,35	84,20	84,58
Oxygène.....	12,81	13,13	12,96	12,58

Nous rappellerons que nous avons fait une expérience pour fractionner le phénomène de la combustion du produit. Les chiffres obtenus ont été les suivants :

Poids de carbure.....	1,3102		
Après incandescence.....	1,3673	Augmentation	4,35 %
Après calcination prolongée.	1,3558	Diminution.....	0,88 %

La première phase du phénomène est évidemment due à l'oxydation de l'oxyde céreux : elle se produit à température relativement basse, et dès qu'elle est amorcée, elle se continue d'elle-même; la seconde phase, qui exige pour s'achever une température maintenue longtemps assez élevée, est due à la combustion du carbure avec diminution de poids. On voit tout de suite que l'augmentation observée est plus élevée que celle que nous avons calculée (4,18), de même que la diminution dans la seconde partie (0,32).

La discordance est frappante et nous avons cherché à l'expliquer. L'hypothèse qui se présente de suite à l'esprit est la suivante : tandis que l'oxyde brûle, une certaine proportion de carbure peut aussi brûler, et l'acide carbonique formé se combiner à l'oxyde, pour donner un carbonate. Il en résulterait une augmentation de poids supplémentaire. Lorsque l'on chauffe plus fort, ce carbonate formé transitoirement se dissocie et le carbure achève de se comburer; d'où une perte plus grande que celle que l'on peut prévoir pour la simple combustion du carbure.

Les faits sont venus justifier cette interprétation. Nous avons en effet, repris l'expérience différemment. Nous avons placé dans un creuset une certaine quantité de produit à étudier. Après incandescence, le produit refroidi a été traité dans une cloche par de l'acide sulfurique au dixième; nous avons obtenu 13cm³,9 de gaz dont 6cm³,10 étaient absorbables par la potasse et le reste

par l'iodomercurate de potassium alcalin. Dans un autre essai, nous avons caractérisé l'acide carbonique par formation de carbonate de baryte. Nous avons donc un mélange de carbonate et de carbure CeC^3 . Le phénomène est bien net.

Tous ces faits concourent donc à montrer que le produit à 2,6 % de carbone que nous avons préparé est constitué par une solution solide de carbure de cérium CeC^3 dans l'oxyde cérique fondu.

Produit voisin de l'oxycarbure de Sterba. — Les combustions que nous avons données indiquent en moyenne une teneur en carbone de 6,30 % et une augmentation de poids de 2,10 %. Faisons le même calcul que pour le produit précédent, pour trouver la composition du mélange calculée comme carbure CeC^3 et oxyde cérique. On trouve :

Oxyde cérique.....	68,43	Augmentation.....	3,32
Carbure CeC^3	31,57	Diminution.....	0,74
			2,58
		Trouvé.....	2,10

La différence est toujours dans le même sens que précédemment : elle est due à la présence d'oxyde cérique.

Voici la composition centésimale du produit :

	Théorie	Trouvé
Carbone.....	6,30	6,30 %
Cérium.....	83,53	83,10
Oxygène.....	10,15	10,60

Nous avons observé comme dans le cas précédent que le produit résultant de l'incandescence à l'air du produit initial contenait un carbonate et un carbure.

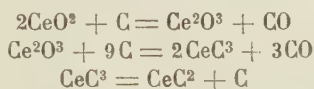
Nous avons fait agir l'acide sulfurique qui a libéré un mélange d'acide carbonique et d'acétylène.

Produit intermédiaire entre celui de Sterba et le carbure. — La facile décomposition de ce produit empêchant son étude analytique rigoureuse, nous ne pouvons apporter aucune conclusion analogue aux précédentes ; mais ce produit présente cependant des particularités intéressantes.

Le produit rouge que l'on sépare du produit brut est évidemment très riche en carbone : il doit être constitué surtout par du

carbure CeC^3 : la présence dans la masse de 2,95 % de graphite montre bien que ce produit plus carburé était en voie de décomposition, lorsque l'on a arrêté la chauffe.

En résumé, il résulte des faits que nous venons d'exposer que la formation de carbure de cérium CeC^2 à partir de l'oxyde cérique est précédée de termes intermédiaires de réduction. Le phénomène passe par les trois stades suivants :



Le carbure CeC^3 est soluble dans l'oxyde cérique fondu et les produits obtenus sont des solutions solides de cette nature.

Le carbure CeC^3 est facilement décomposable par l'eau pour donner de l'acétylène pur ; lorsque dans les solutions solides sa proportion est faible, l'oxyde cérique inattaquable empêche cette action ; seuls les acides qui dissolvent l'oxyde peuvent produire une réaction totale et du même genre.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons d'exposer nous ont conduit aux résultats suivants :

1° L'étude de la préparation des oxydes purs des terres rares nous a amené à rechercher un procédé pratique pour leur dosage et leur séparation du calcium. Nous avons en outre fait quelques observations concernant les variations de propriétés que certains d'entre eux peuvent acquérir lorsqu'ils se trouvent mêlés d'une certaine quantité d'un oxyde voisin.

2° En réduisant les oxydes purifiés au four électrique selon les indications données par Henri Moissan, nous avons obtenu des produits identiques à ceux décrits par ce savant. Nous en avons fait l'étude métallographique, qui nous a fourni un renseignement précieux sur la nature bien définie de ces composés.

3° L'action de l'eau sur ces carbures donne un mélange gazeux complexe sur la composition duquel les auteurs étaient en désaccord. Nous en avons repris l'étude et nous avons établi les faits suivants :

Dans aucun cas, on ne trouve trace de méthane.

Nous avons toujours observé une proportion assez forte d'hydrogène.

Nous avons mis en évidence par des combustions eudiométriques la présence des carbures saturés gazeux homologues du méthane. Nous en avons donné les proportions relatives.

Nous avons établi la présence de l'éthylène et de ses homologues, que nous avons dosés dans le mélange initial.

Enfin, nous avons montré que celui-ci renfermait en majorité des carbures acétyléniques parmi lesquels nous avons caractérisé l'acétylène et l'allylène par des combustions eudiométriques.

La présence des divers constituants du mélange est rigoureusement constante : leurs proportions relatives varient un peu avec les conditions d'expérience; la teneur en graphite du produit influe d'une façon considérable sur la vitesse de la réaction, et cependant la composition quantitative du mélange ne varie pas sensiblement avec cette vitesse.

4° L'action de l'eau paraît donner immédiatement l'hydrate de l'oxyde M^2O^3 pour chacun des carbures étudiés. On n'observe aucun changement dans l'aspect du produit au cours de la réaction.

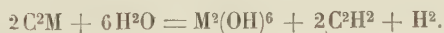
Nous avons pu isoler ces hydroxydes, les analyser et déterminer le degré d'hydratation des quatre derniers termes. Leur formule est $M(OH)^3$. L'étude faite de l'oxyde de cérium nous a montré que sa formule est M^2O^3 : les difficultés très grandes d'analyse ne nous ont pas permis d'y doser l'eau ; on peut cependant admettre par analogie que cet hydrate a une composition identique à celle des produits voisins.

5° En ce qui concerne cet oxyde cérique hydraté, dont les propriétés étaient à peu près inconnues jusqu'ici, nous avons montré qu'il est stable dans le vide à l'abri de l'oxygène. On peut parfaitement l'obtenir sec dans ces conditions. Il reste très altérable et susceptible de s'oxyder à l'air avec dégagement de chaleur et formation d'oxyde cérique hydraté.

6° Nous avons repris l'étude de l'oxycarbure de cérium, décrit par M. Sterba, et nous avons démontré que ce produit devait être considéré comme une solution solide d'un carbure C^3M dans l'oxyde cérique.

7° L'étude de l'oxycarbure nous a permis de reconnaître l'existence d'un carbure de cérium C^3Ce qui, au contact de l'eau, dégage de l'acétylène pur.

La connaissance certaine des oxydes qui prennent naissance dans la réaction, de même que celle des produits gazeux, nous permettent d'admettre que l'action de l'eau se produit bien, ainsi que l'avait supposé antérieurement M. Delépine, selon l'équation suivante :



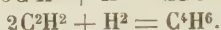
L'hydrogénéation de l'acétylène donne ultérieurement de l'éthylène et de l'éthane. Cette action secondaire peut avoir une intensité variable avec les conditions d'expérience, ce qui explique les divergences faibles d'ailleurs que l'on observe d'une analyse à l'autre.

L'action du chlorure ferrique déjà faite par M. Delépine permet de détourner l'hydrogène et de retrouver l'acétylène presque pur.

Il ne se forme pas trace de méthane.

La présence des homologues supérieurs de l'acétylène peut être expliquée de la façon suivante :

L'action de l'hydrogène sur l'acétylène peut donner naissance tout d'abord à de l'allylène et à d'autres carbures acétyléniques, de la façon suivante :



Ces réactions n'ont jamais été observées directement, mais elles sont possibles par ce fait que les deux gaz hydrogène et acétylène naissent ensemble dans une même molécule : leur action réciproque peut se trouver pour cette raison beaucoup plus profonde.

Vu :

Le Président de la Thèse,
P. LEBEAU.

Vu :

Le Directeur de l'École,
H. GAUTIER.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

